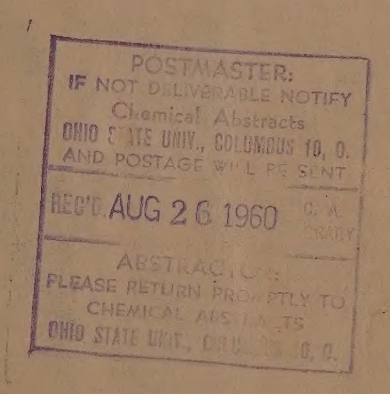
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



7

ИЮЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

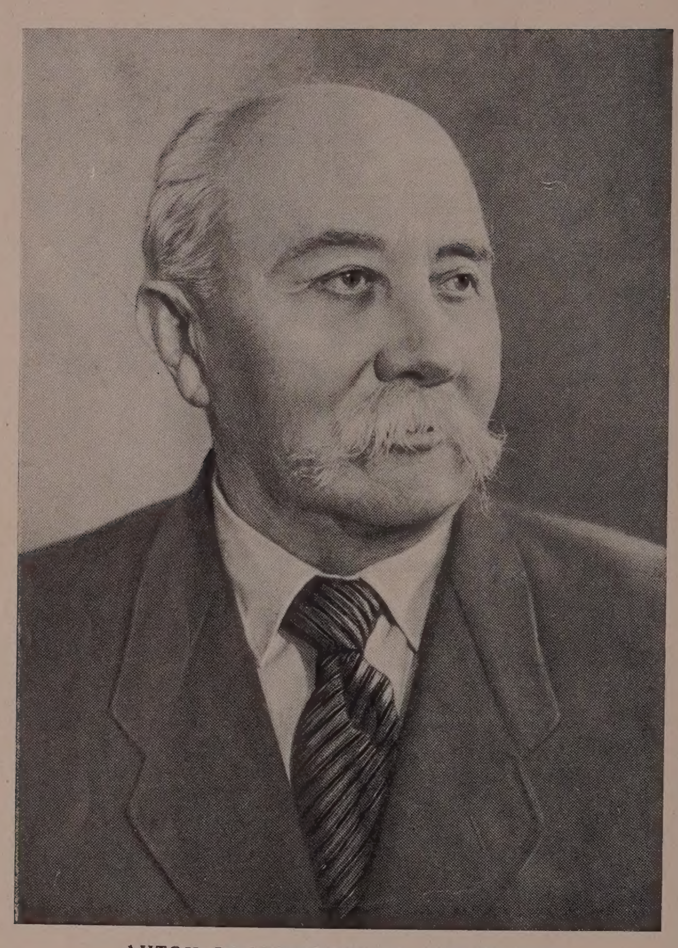
МОСКВА · 1960

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-08390 Подписано к печати 9/VII-1960 г. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$ Бум. л. 5
Печ. л. 15,07+1 вкл. Уч.-изд л. 16,2 Тираж 3315 Заказ 3319

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ ДУМАНСКИЙ

Глубокоуважаемый и дорогой Антон Владимирович!

Отделение химических наук АН СССР и Редакция журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук», горячо приветствуют Вас и поздравляют в день Вашего славного восьмидесятилетия.

На протяжении почти 60 лет Вы неутомимо развиваете оригинальные исследования по физико-химии коллоидов и являетесь создателем большой научной школы. Ваши многочисленные труды в классических разделах коллоидной химии получили широкое признание в СССР и заграницей, а Ваши ученики достойно представляют науку о дисперсных системах в ряде научных центров нашей страны.

Желаем Вам, дорогой Антон Владимирович, доброго здоровья на многие годы и больших творческих успехов в науке.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР
И РЕДАКЦИЯ ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АН СССР, ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Б. А. РУДЕНКО, С. С. ЮФИТ, Л. Н. ИВАНОВА и *В. Ф. КУЧЕРОВ*

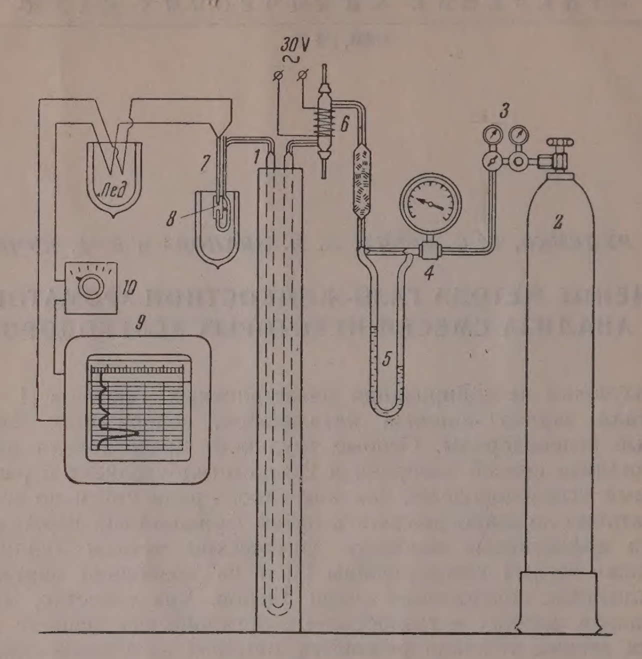
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При изучении дегидрирования разветвленных гексенов [1, 2] перед нами встала задача анализа катализатов, содержащих этиленовые и диеновые углеводороды. Особые трудности представляла разработка методов анализа смесей изопрена и 2,3-диметилбутадиена с различными этиленовыми углеводородами, так как такого рода смеси не всегда удается достаточно надежно разделить путем фракционной перегонки, даже на весьма эффективных колонках. Химические методы анализа таких смесей также весьма несовершенны [3] и не позволяют определить состав катализатов, содержащих смеси диенов. Как известно, многие вопросы анализа жидких и газообразных органических веществ в настоящее время весьма успешно решаются методом газо-жидкостной хроматографии. Однако в литературе имеются сравнительно скудные сведения о применении этого метода для анализа жидких смесей различных диеновых углеводородов, и большинство работ преимущественно посвящено анализу газообразных смесей, содержащих дивинил [4, 5].

С целью анализа смесей некоторых углеводородов, в том числе и диенов, нами был сконструирован простой прибор для газо-жидкостной хроматографии, оказавшийся достаточно эффективным для веществ, кипящих ниже 150°. Схема прибора представлена на фиг. 1. Как и во всех такого рода схемах, основными и наиболее ответственными частями нашего прибора являются хроматографическая колонка, испаритель-дозатор и измерительная ячейка для анализа выходящего из колонки газа.

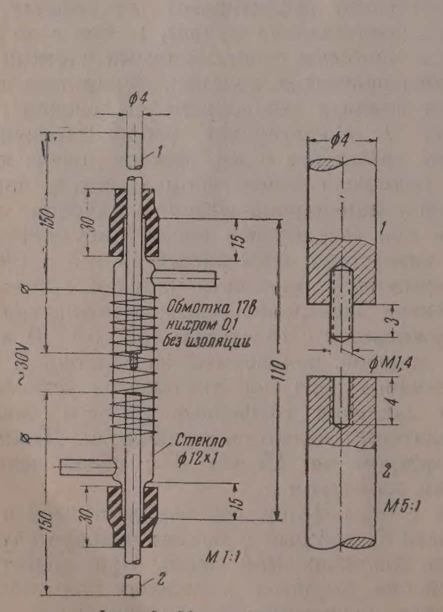
Хроматографическая колонка *1* представляет собой стеклянную U-образную трубку с внутренним диаметром 6 *мм*, каждое колено которой имеет длину 1 *м*. Трубка заполнена кизельгуром (диаметр частиц 0,2—0,5 *мм*), смоченным жидкой стационарной фазой, в качестве которой могут служить силиконовое или вазелиновое масла, дибутилфталат или трикрезилфосфат. На 50 *г* кизельгура применяется 14—15 *г* (30%) жидкой стационарной фазы, нормальная плотность набивки составляет 0,4—0,5 *г/мл* [4]. Колонка снабжена электрообогревом; температура колонки в процессе работы поддерживается с точностью до ±0,5°. В качестве газа-носителя применяется водород, подаваемый из баллона *3*. При наличии хорошего редуктора всякого рода дополнительные устройства для поддержания постоянного давления (буферные емкости, жидкостные затворы, различные регуляторы) являются излишними. Давление водорода контролируется манометром на 2,5 *атм* *4* с ценой деления 0,02 *атм*. Расход газа измеряется реометром *5*.

После прохождения колонки с осушителем водород поступает в испаритель анализируемой жидкости *6*, который в нашем приборе служит одновременно и для дозировки анализируемой смеси. При качественном анализе газов и жидкостей они вводятся в колонку при помощи шприца через резиновый колпачок, закрывающий верхний конец испарителя. Для количественного анализа жидких смесей большое значение имеет скорость испарения жидкости [6] и постоянство объема вводимой

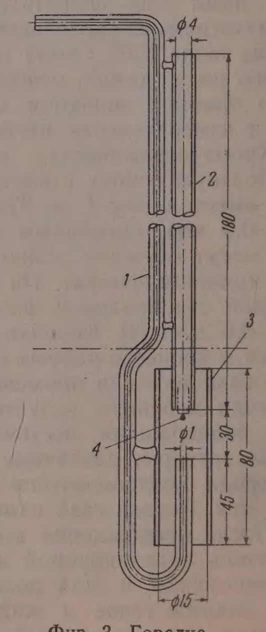


Фиг. 1. Схема прибора

1 — хроматографическая колонка; *2* — баллон с водородом; *3* — редуктор; *4* — манометр; *5* — реометр; *6* — испаритель-дозатор. *7* — горелка микропламенного детектора; *8* — термопара; *9* — самопишущий потенциометр ЭПП-09; *10* — источник регулируемого постоянного напряжения



Фиг. 2. Испаритель-дозатор



Фиг. 3. Горелка

1 — газоподводящая трубка; *2* — трубка термопары; *3* — защитная трубка; *4* — шарик термопары

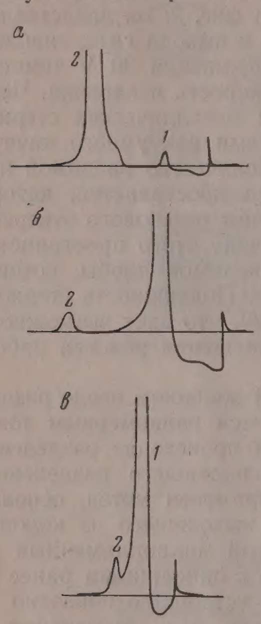
пробы, существенно облегчающая обработку результатов анализа. При количественном анализе смесей точность дозировки должна быть весьма большой, так как уже 0,002 *мл* жидкости могут давать отклонение указателя самописца на 3,5—4 mV. Этим требованиям отвечает предложенный нами испаритель-дозатор, изображенный на фиг. 2; он представляет собой стеклянную трубку с отводами для входа и выхода газа, снабженную нагревательной обмоткой, дающей при напряжении 30 V температуру 100—120°, что обеспечивает достаточную скорость испарения. Через концы трубки пропущены два свинчивающихся металлических стержня *1* и *2*, достаточно плотно закрепленные отрезками вакуумного каучука и способные передвигаться вдоль оси трубки. Количество вводимой пробы жидкости определяется объемом свободного пространства, которое остается между концом шпильки стержня *1* и дном резьбового отверстия стержня *2* при их свинчивании. Варьируя величину этого пространства, можно в широких пределах изменять объем вводимой пробы, который в наших опытах не превышал 0,0015—0,0020 *мл*. Подвижность стержней позволяет выдвигать место их соединения наружу, что дает возможность вводить пробы анализируемой жидкости без нарушения режима работы прибора.

Введенная таким путем проба анализируемой жидкости после развинчивания стержней испаряется, а ее пары уносятся равномерным током водорода в хроматографическую колонку, где и происходит разделение. Для анализа выходящего из колонки газа, содержащего разделенные компоненты анализируемой смеси, нами был применен метод, основанный на измерении температуры пламени газа, выходящего из колонки. Для этой цели был сконструирован специальный микропламенный детектор, значительно упрощенный по сравнению с описанными ранее [7]. Горелка детектора изготовлена из стекла; ее устройство показано на фиг. 3. Как известно [7, 8], температура пламени газа, выходящего из хроматографической колонки и сжигаемого в горелке, зависит от его состава. В нашем приборе эта температура измеряется хромель-алюмелевой термопарой, которая вводится в трубку *2*. Шарик термопары устанавливается на такой высоте над выходным отверстием горелки, чтобы начальная термо-ЭДС была равна 20—22 mV. Для увеличения чувствительности прибора самопишущий потенциометр ЭПП-09, регистрирующий величину термо-ЭДС, отградуирован в пределах 0—5 mV. При этом приходится прибегать к частичной компенсации ЭДС термопары при помощи любого источника регулируемого постоянного напряжения, например лабораторного потенциометра ПП или прибора ИРН-250. Самописец ЭПП-09 имел время прохода шкалы 4 сек. и скорость движения бумаги 120 *мм/час*. Время установления равновесия всей системы до начала работы составляет ~1 час.

Вопреки имеющемуся в литературе [9] мнению о нестабильности нулевой линии микропламенного детектора при использовании в качестве газа-носителя водорода, наш прибор обладает высокой стабильностью нулевой линии. Применение водорода в качестве газа-носителя, не ухудшив стабильности нуля, привело к повышению чувствительности прибора в 1,5—2 раза.

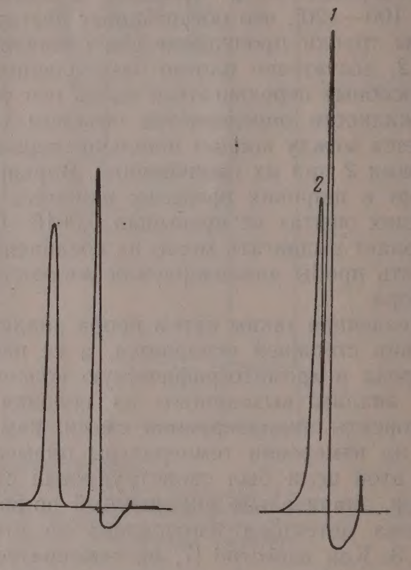
Пользуясь этим прибором с колонкой, наполненной кизельгуром, смоченным дибутилфталатом, нам удалось провести качественный и количественный анализы катализатов, содержащих изопентен, изопрен, несимм.метилизопропилэтилен, 2,3-диметилбутадиен и другие углеводороды. Предварительная градуировка прибора на заведомых смесях показала, что при постоянном объеме вводимой пробы высота образующегося пика (или точнее его площадь) пропорциональна содержанию данного компонента в смеси. Как видно из фиг. 4, чувствительность прибора позволяет четко обнаружить присутствие 1% изопрена в 2,3-диметилбутадиене или 2% 2,3-диметилбутадиена в изопрене, а также при-

месь 0,5% тетраметилэтилена в 2,3-диметилбутане. Основываясь на том, что такая колонка хорошо разделяет смесь изопрена с 2,3-диметилбутадиеном (фиг. 5), нами был проведен количественный анализ катализата, образующегося при каталитическом дегидрировании несимм.метилизо-



Фиг. 4. Чувствительность детектора

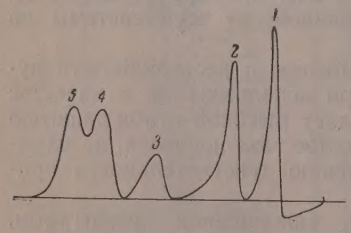
а — 1% изопрена в 2,3-диметилбутадиене; б — 1% 2,3-диметилбутадиена в изопрене; в — 0,5% тетраметилэтилена в 2,3-диметилбутане



Фиг. 5. Хроматограмма смеси 50% изопрена (пик *1*) и 50% 2,3-диметилбутадиена (пик *2*)

Фиг. 6. Хроматограмма смеси 2,2- (пик *1*) и 2,3-диметилбутанов (пик *2*)

пропилэтилена [2]. Применяя для количественной оценки предварительно полученные на заведомых смесях изопрена и 2,3-диметилбутадиена градуировочные кривые, нами было показано, что в таком катализате содержится 14% изопрена и 9% 2,3-диметилбутадиена. По нашим данным, точность анализа составляет ±3%. Установленное этим методом соотношение диенов в катализате (1,5 : 1) было подтверждено разгонкой катализата на эффективной ректификационной колонке, а сумма диенов (23%) была доказана путем конденсации с малеиновым ангидридом. Колонка с кизельгуром, смоченным дибутилфталатом, хорошо разделяет также смесь 2,2- и 2,3-диметилбутанов (фиг. 6), эфира с ацетоном, некоторых кетонов (фиг. 7).

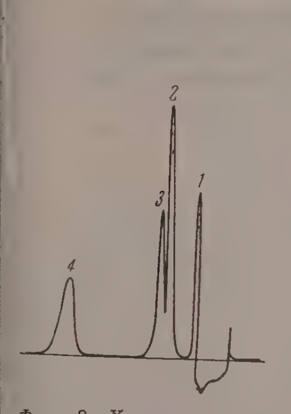


Фиг. 7. Хроматограмма смеси алифатических кетонов:

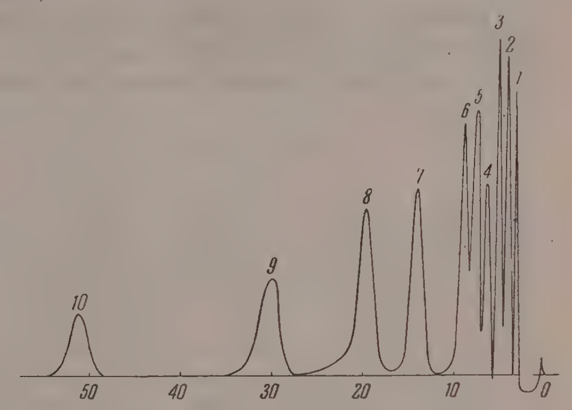
пик *1* — ацетон; пик *2* — метилэтилкетон; пик; *3* — метил-н.пропилкетон; пик *4* — пинаколин; пик *5* — диизопропилкетон

На этой же колонке успешно могут разделяться смеси 2,2-диметилбутана с тетраметилэтиленом эфира с этилформиатом и этилацетатом и некоторые другие. Смеси, содержащие метиловый и этиловый спирты, ацетали и ортомуравьиный эфир, на такой колонке анализироваться не могут. Колонка с кизельгуром,

смоченным трикрезилфосфатом, позволяет разделять смесь пентана, гексена, гексана и бензола (фиг. 8), а также смеси некоторых предельных углеводородов и бензола (фиг. 9). На той же колонке были успешно разделены смеси бензола, циклогексана, циклогексена и циклогексадиена, не поддающиеся анализу другими методами; смеси кипящих в одной точке при 74° 2-метилциклопентадиена-1,3 и 1-метилциклопентена-1. Удалось также осуществить анализ смеси, содержащей изопрен, пиперилен, циклопентадиен, 2,3-диметилбутадиен, 2-метилциклопентадиен-1,3 и циклогексадиен-1,3.



Фиг. 8. Хроматограмма смеси:
1 — н.пентана; 2 — н.гексана; 3 — 1-гексена-1; 4 — бензола



Фиг. 9. Хроматограмма смеси углеводородов:
1 — изопентан; 2 — н.пентан; 3—2,2-диметилбутан; 4—2,3-диметилбутан; 5—3-метилпентан; 6 — н.гексан; 7 — метилциклопентан; 8 — циклогексан; 9 — метилциклогексан; 10 — бензол

Такого рода анализы чрезвычайно трудно осуществимы другими методами из-за большой склонности диеновых углеводородов к полимеризации.

Для качественного анализа смеси алкенов, образующихся при термическом разложении алкоксиацетиленов [10], нами была успешно применена колонка с кизельгуром, смоченным силиконовым маслом. Анализом на такой колонке было показано, что при термическом разложении пропокси- и изопропоксиацетиленов образуется пропилен с небольшой примесью этилена. Аналогично удалось доказать образование бутилена при разложении н.бутоксиацетилена. На этой же колонке хорошо разделяется смесь изопрена с эфиром.

Все приведенные выше данные показывают, что предложенный нами прибор позволяет проводить качественный и количественный анализы разнообразных жидких и газообразных смесей. Несмотря на простоту устройства, этот прибор обладает чувствительностью и точностью, вполне достаточными для решения многих задач, с которыми сталкивается в своей работе химик-органик. В таком оформлении метод газо-жидкостной хроматографии вполне применим для анализа жидких смесей, содержащих различные гомологи этилена и дивинила, а также для анализа смесей некоторых диенов.

ВЫВОДЫ

Метод газо-жидкостной хроматографии применен для анализа смесей некоторых непредельных и диеновых углеводородов. Разработан прибор для газо-жидкостной хроматографии.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.I.1959
Дополнения внесены
23.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова и Б. А. Руденко, Докл. АН СССР **118**, № 3, 509 (1958).
2. И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова и Б. А. Руденко, Докл. АН СССР **112**, № 2, 242 (1958).
3. А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова и З. К. Ремиз, Анализ продуктов производства дивинила из спирта по методу С. В. Лебедева, Госхимиздат, М., 1950, стр. 194.
4. B. W. Bradford, D. Harwey, D. E. Chalkey, J. Inst. Petrol. **41**, 80 (1955).
5. A. J. Keulemans, A. Kwantes, P. Zaal, Analyt. chim. acta **13**, 357 (1955).
6. F. Pollard, C. Hardy, Chem. Industr. **37**, 1145 (1955).
7. I. Henderson, J. Knox, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2299 (1956).
8. R. Scott, Nature **176**, 4486, 793 (1955).
9. Bredel Helmut, Сб. «Gas-Chromatographie», Leipzig, 1958, стр. 3—7.
10. И. Н Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1772.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

М. М. ДУБИНИН

ТЕОРИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АДСОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Доклад на общем собрании Отделения химических наук Академии наук СССР, Москва, 20 апреля 1960 г.

В современной технике все более широкое применение приобретают сорбционные методы для разделения газовых смесей, тонкой очистки и осушки газов, рекуперации паров летучих растворителей, очистки растворов и т. п. Большинство из них основано на физической адсорбции газов, паров и растворенных веществ.

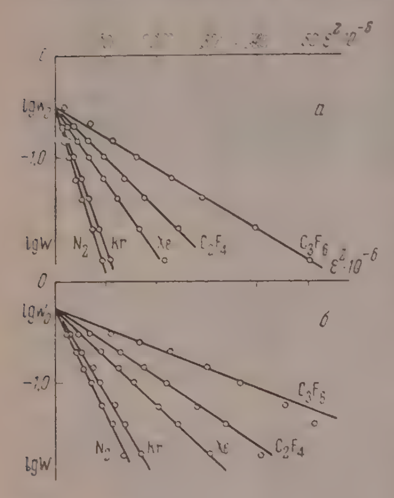
Интенсификация технологических сорбционных процессов путем выбора рациональных адсорбентов и уточнения режимов, проектирование новых процессов требуют создания расчетных методов, основанных на теории физической адсорбции. Теория адсорбции приобретает также определяющее значение при разработке путей синтеза адсорбентов с заданными адсорбционными свойствами.

Несмотря на многочисленные попытки теоретического анализа явления физической адсорбции газов и паров, до последнего времени не было создано теории, количественно описывающей адсорбционное равновесие для реальных пористых адсорбентов в сколь-либо широком интервале температур и давлений. Более того, даже для заданного адсорбента ни одна из существующих теорий не дает возможности предвычислять адсорбционное равновесие на основании известных характеристик адсорбента и адсорбируемого вещества. Единственным исключением является развитая в нашей лаборатории потенциальная теория адсорбции, начало разработки которой положил Поляни. Эта теория в современном состоянии позволяет решать основные задачи из области адсорбционного равновесия в широком интервале изменения параметров и с высокой точностью, во всяком случае достаточной для практических целей [1—7].

В докладе я попытаюсь сформулировать основные идеи теории и показать ее применимость для разнообразных адсорбентов, имеющих важное техническое значение. В развитии экспериментальных и теоретических исследований основное участие принимали Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Д. П. Тимофеев, К. М. Николаев, Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Б. А. Васьковский, Е. Г. Жуковская и Б. Н. Васильев.

Основы теории физической адсорбции газов и паров. Для физической адсорбции, обязанной проявлению дисперсионных сил, характерно существенное влияние на адсорбируемость веществ пористой структуры адсорбентов. В наиболее мелких порах адсорбентов или микропорах, размеры которых по порядку величин сравнимы с размерами адсорбируемых молекул, создаваемые противоположными стенками пор поля адсорбционных сил перекрываются. В результате в таких порах происходит повышение как адсорбционных потенциалов, так и дифференциальных теплот адсорбции, следствием чего является значительное возрастание величин адсорбции. Такие адсорбенты нами были отне-

сены к первому структурному типу [2]. Для адсорбентов второго структурного типа с более крупными порами практически отсутствует эффект повышения адсорбционных потенциалов, и по адсорбционным свойствам они отличаются от непористых адсорбентов, главным образом по причине различия в удельных поверхностях [2]. Адсорбенты из аполярных веществ, в основном углеродные, были в особенности пригодны для экспериментального обоснования основных положений теории адсорбции благодаря определяющей роли дисперсионных сил в адсорбционном взаимодействии.



Фиг. 1. Характеристические кривые адсорбции в линейной форме по уравнению (1): *а* — для АУ-1; *б* — для АУ-2

Еще в ранние годы Поляни показал, что при относительно невысоких температурах наблюдается практическая независимость от температуры легко вычисляемых из изотерм адсорбции паров так называемых характеристических кривых, выражающих зависимость заполненных сконденсированным паром объемов адсорбционного пространства от соответствующих им адсорбционных потенциалов [8, 9]. Это основное положение потенциальной теории адсорбции получило дальнейшее развитие в наших исследованиях.

На основании обширного экспериментального материала и теоретических соображений было установлено, что характеристическая кривая адсорбента передает распределение заполненных объемов адсорбционного пространства W по адсорбционным потенциалам ε, причем это распределение зависит от микропористой структуры адсорбентов. Для адсорбентов первого структурного типа характеристическое уравнение имеет вид

$$W = W_0 e^{-k\frac{\varepsilon^2}{\beta^2}} \tag{1}$$

и для адсорбентов второго структурного типа

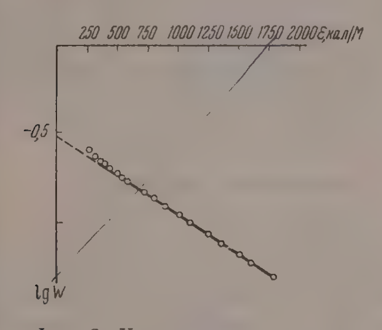
$$W = W_0' e^{-m\frac{\varepsilon}{\beta}} \tag{2}$$

В этих уравнениях W_0 и W_0' — предельные объемы адсорбционного пространства и β — коэффициент аффинности, учитывающий природу адсорбируемого пара.

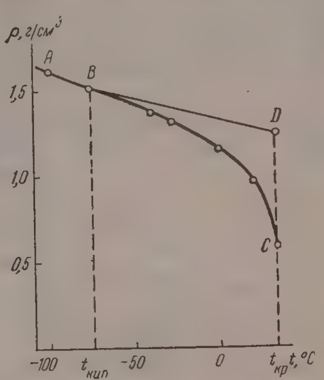
Так как для адсорбентов первого структурного типа адсорбция происходит в ограниченном стенками микропор объеме адсорбционного пространства, то предельный объем адсорбционного пространства W_0 в этом случае выражает объем микропор адсорбента. На фиг. 1 приведены в линейной форме характеристические уравнения адсорбции (1) для двух резко различающихся по микропористой структуре образцов активных углей первого структурного типа [4]. Вычисленные по изотермам адсорбции для различных температур экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямые линии, что служит проверкой соответствия характеристического уравнения опытным данным. Далее, для каждого активного угля прямые для различных веществ пересекаются с осью ординат в одной точке. Это указывает на постоянство предельных объемов адсорбционного пространства или объемов микропор для каждого угля. Учет не зависящих от пористой структуры активных

углей коэффициентов аффинности, входящих в угловые коэффициенты прямых, позволяет свести прямые для различных веществ к одной прямой, соответствующей избранному стандартному веществу.

На фиг. 2 изображено в линейной форме характеристическое уравнение (2) для адсорбентов второго структурного типа для системы силикагель-двуокись углерода [5]. Экспериментальные точки отвечают изотермам для широких интервалов температур и давления. Это уравнение также находится в соответствии с экспериментальными данными.



Фиг. 2. Характеристическая кривая в линейной форме по уравнению (2) для адсорбции двуокиси углерода на силикагеле



Фиг. 3. Зависимость плотности жидкого тетрафторэтилена от температуры

Основное значение в потенциальной теории адсорбции имеет переход от величин адсорбции a к заполненным объемам адсорбционного пространства W и от равновесных относительных давлений p/p_s к адсорбционным потенциалам ε. Заполненный объем адсорбционного пространства можно выразить как произведение из величины адсорбции в $М/г$ на мольный объем вещества в адсорбированном состоянии v^* $см^3/М$:

$$W = av^* \tag{3}$$

Для относительно низких температур можно принять, по Поляни, v^* равным мольному объему вещества для объемной жидкой фазы, т. е.

$$v^* = v \tag{4}$$

По нашим исследованиям это справедливо для температур, не превышающих температуры кипения веществ при атмосферном давлении. В области температур — от температуры кипения до критической для объемной жидкой фазы — наблюдается значительное уменьшение плотности по мере приближения к критической температуре, выражаемое кривой BC на фиг. 3 на примере тетрафторэтилена. Параллельно резко увеличивается сжимаемость жидкости. Так как адсорбированное вещество в микропорах находится в сильно сжатом состоянии, то его плотность существенно больше и по нашим исследованиям может быть выражена прямой BD. Точке B этой прямой для температуры кипения отвечает табличное значение плотности, а точке D для критической температуры — плотность, соответствующая учетверенному собственному объему молекул, т. е. константе b уравнения Ван-дер-Ваальса [4, 5]. Мольные объемы для интерполированных по прямой BD плотностей ранее были обозначены через v^*. Для температур выше критических:

$$v^* = b, \tag{5}$$

т. е. мольный объем адсорбированного вещества отвечает максимальному сжатию газа. Это справедливо только для адсорбентов первого структурного типа, в микропорах которых умещается небольшое число адсорбционных слоев, причем поля противоположных стенок пор перекрываются.

Из наших исследований [4, 5] непосредственно вытекает, что для температур ниже или равных критическим адсорбционный потенциал, вычисляемый по формуле Поляни [8, 9]

$$\varepsilon = 2{,}30\, RT \lg p_s/p, \qquad (6)$$

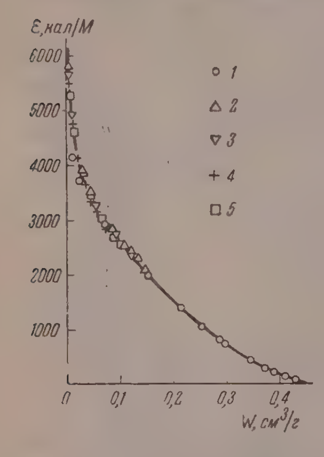
выражает дифференциальную мольную работу адсорбции при начальном состоянии, отвечающем насыщенному пару. Соответственно для газообразного состояния вещества мы получили [4]:

$$\varepsilon = 2{,}30 RT \lg \tau^2 p_{\text{кр}}/p, \qquad (7)$$

где $p_{\text{кр}}$ — критическое давление и

$$\tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}} \qquad (8)$$

— приведенная температура. При $T = T_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}} = p_s$, $\tau = 1$ и формула (7) переходит в (6).



Фиг. 4. Характеристическая кривая адсорбции ксенона на АУ-1, вычисленная по изотермам адсорбции

1 — при —107°; 2 — при 0°; 3 — при 16,6° (кр); 4 — при 30°; 5 — при 50°

Примером экспериментального обоснования рассмотренных соотношений может служить характеристическая кривая адсорбции ксенона для активного угля, изображенная на фиг. 4; она вычислена по изотермам адсорбции ксенона для интервала температур от —107 до 50°, охватывающего парообразное и газообразное состояние вещества ($t_{\text{кр}} = 16{,}6°$). Тот факт, что экспериментальные точки укладываются на одну и ту же кривую, является подтверждением изложенных методов вычисления W и ε. Характеристическая кривая фиг. 4 хорошо соответствует уравнению (1), именно она была представлена в линейной форме на фиг. 1.

На основании уравнений характеристических кривых (1) и (2) и формул (3), (5), (6) и (7), выражающих заполненные объемы адсорбционного пространства через величины адсорбции и соответственно адсорбционные потенциалы через равновесные относительные давления, можно легко получить термические уравнения адсорбции и уравнения изотерм адсорбции для адсорбентов предельных структурных типов.

Адсорбенты первого структурного типа

Газы $T \geqslant T_{\text{кр}}$

$$a = \frac{W_0}{b} e^{-B\frac{T^2}{\beta^2}(\lg \tau^2 p_{\text{кр}}/p)^2}. \qquad (9)$$

Пары $T \leqslant T_{\text{кр}}$

$$a = \frac{W}{v^*} e^{-B\frac{T^2}{\beta^2}(\lg p_s/p)^2}, \qquad (10)$$

причем при $T < T_{\text{кип}}$ $v^* = v$ (табличному значению мольного объема). Уравнения (9) и (10) применимы в интервале заполнений объема адсорбционного пространства W/W_0 от 0,06 до 0,94.

Адсорбенты второго структурного типа

Пары $T \leqslant T_{кр}$

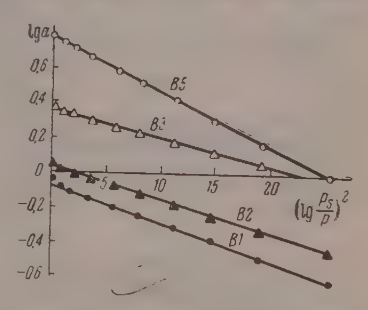
$$a = \frac{W_0'}{v^*} e^{-A \frac{T}{\beta} \lg p_s/p}, \qquad (11)$$

Уравнения (9) и (11) являются уравнениями изотерм адсорбции, но в неявном виде представляют собой термические уравнения адсорбции. Если пользоваться табличными значениями упругостей насыщенных паров и находить мольные объемы v^* так, как было рассмотрено выше, то можно вычислять величины адсорбции для любых заданных температур.

И, наконец, из выражения для адсорбционного потенциала по теории дисперсионных сил может быть получена простая приближенная формула для коэффициентов аффинности характеристических кривых [10]

$$\beta = \frac{P}{P_0} \qquad (12)$$

где P — парахор рассматриваемого и P_0 — стандартного вещества, по изотерме адсорбции которого были определены константы W_0 и B или W_0' и A уравнений изотерм адсорбции. Парахоры веществ можно рассматривать как приведенные к одинаковым внутренним давлениям мольные объемы веществ в жидком состоянии, приближенно пропорциональные их коэффициентам поляризуемости.



Фиг. 5. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° в линейной форме по уравнению (10) для образцов активных углей из сахарозы серии В

Температурная независимость характеристических уравнений позволяет применить термодинамический метод вычисления дифференциальных теплот адсорбции в функции от величины адсорбции. Таким путем было получено [11, 12] для адсорбентов первого структурного типа

$$q = \frac{2{,}3^{1/2}\alpha\beta RT}{2B^{1/2}} \left(\lg \frac{W_0}{av}\right)^{-1/2} + \frac{2{,}3^{3/2}\beta R}{B^{1/2}} \left(\lg \frac{W_0}{av}\right)^{1/2} \qquad (13)$$

для адсорбентов второго структурного типа

$$q = \frac{2{,}3\alpha RT}{A} - \frac{2{,}3^2\beta R}{A} \lg \left(\frac{av}{W_0'}\right), \qquad (14)$$

где q — чистые дифференциальные теплоты адсорбции (разности полных дифференциальных теплот адсорбции и скрытых теплот конденсации) и α — термический коэффициент объемного расширения адсорбируемого вещества.

Применение теории для количественного описания адсорбционных равновесий. Приведенные на фиг. 1, 2 и 4 экспериментальные данные уже позволяют судить о хорошей применимости теории к адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах. Для более наглядного представления на фиг. 5 приведены в линейной форме изотермы адсорбции паров бензола (10) для ряда образцов активных углей, резко различающихся по адсорбционным свойствам и микропористой структуре [1]. Уравнение (10) описывает экспериментальные данные в широком интервале равновесных относительных давлений от $p/p_s = 1 \cdot 10^{-5}$ до 0,1, т. е. в пределах четырех порядков величин. Столь же хорошо выражается

зависимость адсорбции от температуры, о чем можно судить на основании фиг. 1 и 4.

Приближенное выражение для коэффициента аффинности (12) как отношения парахоров веществ также находится в достаточно удовлетворительном соответствии с опытными данными. В таблице приведены типичные результаты по сопоставлению вычисленных и экспериментальных значений коэффициентов аффинности для углеродных адсорбентов [6, 7].

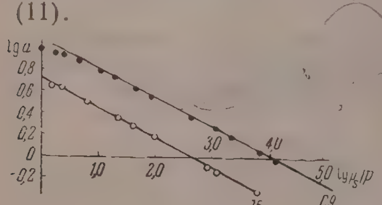
Таблица

Вычисленные и экспериментальные величины коэффициентов аффинности
Стандартный пар бензол ($\beta = 1$)

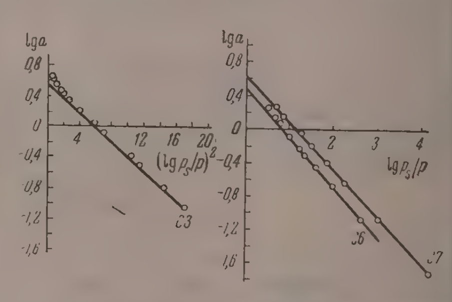
Парообразное вещество	β опыт	$\beta = \frac{P}{P_0}$
Бензол	1,00	1,00
Азот	0,33	0,34
Бромистый метил	0,57	0,60
Хлористый этил	0,71	0,72
Пропан	0,72	0,73
н.Бутан	0,87	0,92
Хлороформ	0,87	0,89
Четыреххлористый углерод	0,96	1,07
н.Пентан	1,08	1,11
н.Гексан	1,29	1,29
н.Гептан	1,46	1,48

На фиг. 6 показана применимость уравнения изотермы адсорбции (11) для активных углей второго структурного типа [2].

В целом изложенная теория адсорбции позволяет на основании структурных констант W_0 и B или соответственно W'_0 и A, определенных по изотерме адсорбции стандартного пара на углеродных адсорбентах, предвычислять с достаточно удовлетворительной для практических целей точностью адсорбционные равновесия для различных газов и паров в широких интервалах температур и давлений только на основании физических констант адсорбируемых веществ. По этим константам также могут быть вычислены по уравнениям (13) или (14) дифференциальные теплоты адсорбции различных паров для величин адсорбции и температур, лежащих в границах применимости уравнений изотерм адсорбции (10) и (11).



Фиг. 6. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° в линейной форме по уравнению (11) для образцов активных углей С-9 и J-5 второго структурного типа

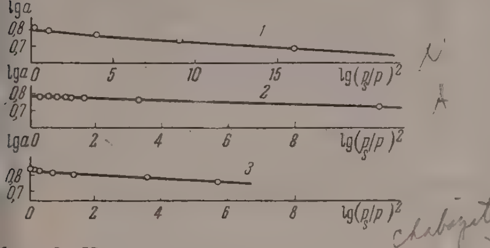


Фиг. 7. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° в линейной форме по уравнению (10) для мелкопористого силикагеля С-3 и по уравнению (11) для крупнопористых силикагелей С-6 и С-7

Основные предпосылки теории адсорбции остаются справедливыми и для минеральных адсорбентов, например обезвоженных неорганических гелей, природных адсорбентов и т. п., в случае адсорбции паров аполярных веществ, когда дисперсионная составляющая играет определяющую роль в адсорбционном взаимодействии. В качестве примера на фиг. 7 изображены в линейной форме изотермы адсорбции паров бензола по уравнению (10) для мелкопористого силикагеля и по уравнению (11) для крупнопористых силикагелей [13].

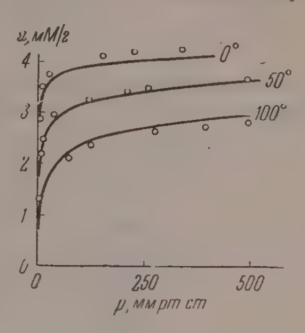
В последнее время мы занимались изучением адсорбционных свойств дегидратированных синтетических цеолитов или так называемых молекулярных сит. В этих адсорбентах основной объем адсорбционного пространства составляют элементарные полости, образовавшиеся посл

.егидратации в кристаллической структуре натриевых или кальциевых люмосиликатов, доступ в которые ограничен более узкими входами :ли «окнами». Цеолиты хорошо адсорбируют только вещества, молеку-ы которых способны проникать через окна в полости. Адсорбционная пособность цеолитов в отношении вещества с более крупными молеку-ами, для которых окна являются непро-одимыми, ничтожно мала в широком ин-ервале относительных давлений.



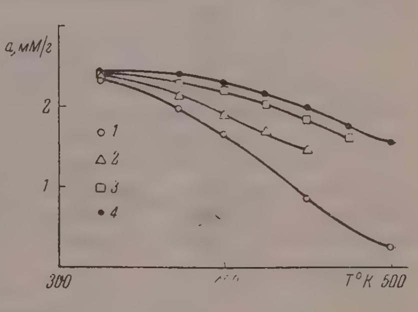
Фиг. 8. Изотермы адсорбции в линейной форме по уравнению (10) для:

— паров азота при —195° на молекулярном ите Линде 5А [14]; 2 — паров азота при —183° а шабазите [15] и 3 — паров аргона при —183° на шабазите [15]



Фиг. 9. Изотермы адсорбции паров хлористого метила на природном шабазите для различных температур

Внутренние элементарные полости цеолитов с размерами порядка молекулярных можно рассматривать в качестве микропор. В таком лучае цеолиты должны быть отнесены к адсорбентам первого структурного типа, так как при физической адсорбции паров аполярных веществ будет резко выражен ффект повышения адсорбционных потенциалов. И, действительно, изотермы адсорбции паров, молекулы которых способны проникать в окна микропор, хорошо выражаются уравнением изотермы адсорбции первого структурного типа. На фиг. 8 изображены в линейной форме уравнения (10) изотермы низкотемпературной адсорбции паров азота и аргона как по нашим данным [14[, так и по опытам Баррера и Робинса [15] для синтетических и природных цеолитов.



Фиг. 10. Изобары адсорбции паров н.гексана на молекулярном сите типа 5А для различных равновесных давлений p в *мм* рт. ст.:

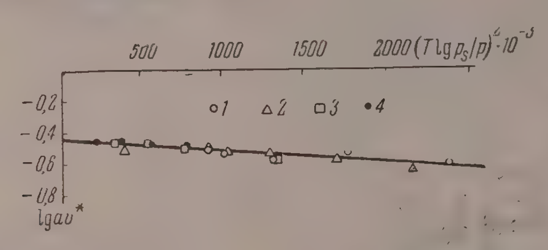
1 — $p = 0{,}5$; 2 — $p = 5$; 3 — $p = 50$; 4 — $p = 100$

Возможности теоретического предвычисления адсорбционных равновесий для предкритической области характеризуются изотермами адсорбции паров хлористого метила на природном шабазите для различных температур, вычисленными по уравнению изотермы адсорбции (10) и изображенными сплошными кривыми на фиг. 9 [14]. Кружками обозначены экспериментальные точки по опытам Баррера и Брука [16]. Исходной для вычислений служила изотерма адсорбции паров азота на шабазите при —183° [15], по которой были найдены константы W_0 и B для азота как стандартного пара. Помимо этого мы пользовались только значениями физических констант веществ. Расхождения между результатами вычислений и опытными данными не превышают 5%.

И, наконец, на фиг. 10 изображены изобары адсорбции паров н.гексана для различных равновесных давлений на молекулярном сите типа 5А, синтезированном Я. В. Мирским, по измерениям автора. Согласно уравнению (10)

$$\lg av^* = \lg W_0 - 0{,}434 \frac{B}{\beta^2} [T \lg p_s/p]^2 \qquad (15)$$

и, следовательно, экспериментальные точки всех изобар в координатах $\lg av^* - [T \lg p_s/p]^2$ должны лечь на одну и ту же прямую. График



Фиг. 11. Изобары адсорбции паров н.гексана на молекулярном сите типа 5А в линейной форме по уравнению (15) для различных равновесных давлений p в *мм* рт. ст.:
1 — при $p = 0{,}5$; *2* — при $p = 5$; *3* — при $p = 50$; *4* — при $p = 100$

фиг. 11 показывает, что это следствие теории адсорбции достаточно удовлетворительно оправдывается на опыте, вплоть до критической температуры н.гексана.

Таким образом, развитая в нашей лаборатории потенциальная теория адсорбции газов и паров достаточно удовлетворительно описывает адсорбционные равновесия для адсорбентов различной природы в широких интервалах температур и давлений при условии, что определяющую роль в адсорбционном взаимодействии играют дисперсионные силы*. Теория позволяет предвычислять адсорбционные равновесия и оценивать дифференциальные теплоты адсорбции только на основании физических констант адсорбируемых веществ. Расчетный аппарат теории имеет практическое значение для решения ряда задач сорбционной техники.

ВЫВОДЫ

1. Изложено современное состояние развитой в Лаборатории сорбционных процессов ИФХ АН СССР потенциальной теории адсорбции газов и паров.

2. Показаны возможности теории для описания и предвычисления адсорбционных равновесий и дифференциальных теплот адсорбции.

3. Теория применима для адсорбции газов и паров на адсорбентах различной химической природы и пористой структуры при условии, что дисперсионная составляющая имеет определяющую роль в адсорбционном взаимодействии.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20.IV.1960

* Повышение относительной роли электростатических составляющих адсорбционного взаимодействия сказывается на увеличении коэффициента аффинности β по сравнению с вычисляемым по формуле (12).

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии **21**, 1351 (1947).
2. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии **23**, 1129 (1949).
3. Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии **23**, 1410 (1949).
4. К. М. Николаев и М. М. Дубинин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1165.
5. Б. Н. Васильев, Кандидатская диссертация, М., 1957.
6. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Д. П. Тимофеев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 670.
7. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 535.
8. M. Polanyi, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **16**, 1012 (1914).
9. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **28**, 316 (1932).
10. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Докл. АН СССР **72**, 319 (1950).
11. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Докл. АН СССР **114**, 1254 (1957).
12. Б. П. Беринг, М. М. Дубинин и В. В. Серпинский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 981.
13. М. М. Дубинин и А. Г. Зуев, Докл. АН СССР **64**, 209 (1949).
14. Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и В. В. Серпинский, Докл. АН СССР **131**, 865 (1960).
15. R. M. Barrer, A. B. Robins, Trans. Faraday Soc. **49**, 929 (1953).
16. R. M. Barrer, D. W. Brook, Trans. Faraday Soc. **49**, 940 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

А. А. БАЛАНДИН, А. И. КУКИНА, И. П. БАРЫШНИКОВА и В. Н. ЕРМАКОВА

КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДАЛКИЛОВ

Если кинетика и механизм термического распада галоидалкилов привлекают внимание многих исследователей [1—13], то контактные превращения моногалоидалкилов мало изучены. Мы исследовали каталитическое разложение 2-хлорпропана и некоторых алкилбромидов в присутствии α-Fe, Fe_2O_3 и смешанного $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ (1 : 1) катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические опыты проводились проточным методом на каталитической установке, принятой в нашей лаборатории. Некоторые серии опытов были поставлены с применением дифференциальной термопары на фоторегистрирующем пирометре ПК-52. Модельные катализаторы приготовлялись из азотнокислых солей осаждением 2 N раствора едкого натра, отмывались до отрицательной пробы на NO_3^-, формовались, сушились до 110°, загружались в каталитическую трубку слоем 1,2—1,5 *см* и в течение 7 час. обрабатывались воздухом при 425°. α-Fe было получено восстановлением оксалата электролитическим водородом (3 *л/час*/5 *мл*) за 6 час. при 450°. Галоидалкил вводился в реакционное пространство автоматически с заданной скоростью. Газовые продукты реакции, поступающие в эвдиометр, проходили титрованный раствор щелочи для улавливания галоидводорода. Отсчет газа проводился визуально через каждую минуту. За меру каталитической активности катализатора был принят объем газа (НТД), выделившийся за 3 мин. Опытный процент превращения рассчитывался по непредельным углеводородам и контролировался по титру щелочи. Предварительно был проведен пиролиз исходных веществ, который показал, что термическое разложение галоидалкилов наблюдается при более высоких температурах, чем каталитическое.

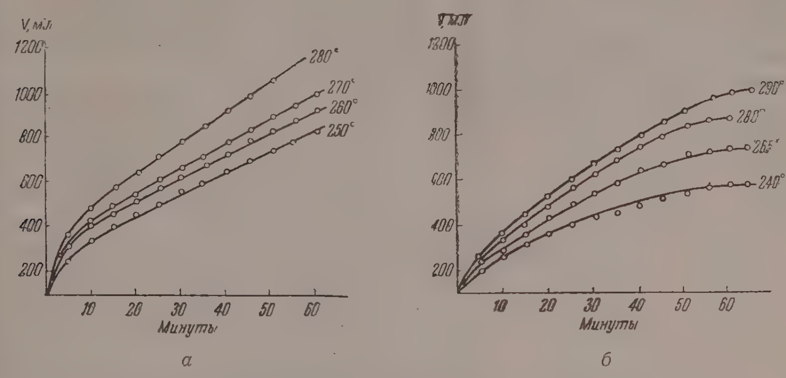
В табл. 1 показаны константы исходных веществ.

Таблица 1

Физические константы примененных галоидалкилов

Наименование	Температура кипения в °С		d_4^{20}		n_D^{20}	
	опытные данные	литературные данные	опытные данные	литературные данные	опытные данные	литературные данные
2-Хлорпропан	36	36	0,8641	0,859	1,3781	1,3784
Бромэтан	37	38	1,4550	1,4555	1,4230	1,4238
Бромпропан	70,5	70,8	1,3541	1,3529	1,4348	1,43414
2-Бромпропан	60	59	1,3102	1,3097	1,4256	1,4250
2-Бромбутан	91,5	90—93	1,2510	1,2507	1,4352	1,4344
2-Бром-2-метилпропан	73	72	1,2126	1,2220	1,4282	1,4280

Контактные превращения 2-хлорпропана. На фиг. 1, показана скорость разложения 2-хлорпропана на $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ при постоянной скорости подачи вещества 0,15 *мл/мин*. Как видно из фиг. 1, *а*, в течение



Фиг. 1. Скорость разложения 2-хлорпропана на $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ (1 : 1) (1, *а*) и на том же катализаторе после $(CH_3)_2CHOH$ (1, *б*)

60 мин. наблюдается равномерное выделение газа, что указывает на сохранение активности катализатора в условиях опыта. В табл. 2 представлены результаты кинетических опытов на смешанном железо-хромо-

Таблица 2

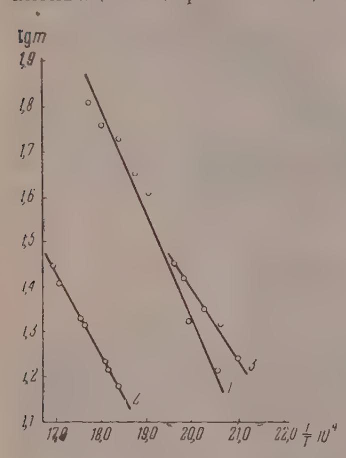
Каталитическое разложение 2-хлорпропана

скорость 0,13 *мл/мин*: время 55 мин.; объем катализатора 5 *мл*; слой 1,2 *см*; диаметр 2 *мм*

Температура в С°	v в *мл/мин* НТД	Анализ газа			Степень превращения по C_nH_{2n} в %	n_D^{20}
		C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+2}		
Fe_2O_3 ε = 15,2 *ккал/М*						
270	9,7	95,0	2,7	2,3	28,2	1,3785
280	12,3	93,5	3,0	3,5	34,5	1,3787
290	17,7	93,0	4,0	3,0	50,3	1,3790
300	20,3	91,5	4,0	4,5	56,8	1,3788
290	17,5	93,5	3,5	3,0	50,3	1,3786
320	28,7	91,2	4,0	4,8	80,3	1,3790
Cr_2O_3 ε = 13,3 *ккал/М*						
200	6,7	96,0	2,4	1,6	19,6	1,3785
210	9,2	97,2	2,0	0,8	27,3	1,3787
220	12,6	96,3	2,0	1,7	31,2	1,3791
220	12,5	97,2	1,0	1,8	31,0	1,3792
230	14,8	96,8	2,2	1,0	43,8	1,3789
210	9,5	97,0	2,0	0,8	28,1	1,3784
$Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ (1 : 1) ε = 11,8 *ккал/М*						
220	6,0	96,9	1,0	2,1	17,8	1,3781
230	7,2	97,0	1,0	2,0	21,3	1,3784
240	9,6	97,0	1,2	1,8	28,4	1,3785
250	13,1	96,2	1,4	2,4	41,3	1,3789
260	15,2	97,0	1,0	2,0	45,0	1,3783
270	18,4	96,4	1,6	2,0	54,6	1,3784
270	18,2	96,5	0,5	3,0	54,3	1,3783
280	19,4	97,0	1,2	1,8	57,5	1,3786
290	22,3	95,0	2,0	2,8	64,8	1,3792
290	22,6	95,6	1,8	2,6	65,4	1,3791

вом контакте (1:1) в температурном интервале 250—290°. Воспроизводимость результатов удовлетворительна. Разложение протекает с образованием непредельных углеводородов, хлористого водорода и следов C_nH_{2n+2} (до 2,5—3%). Во всех опытах катализат был бледно-желтого цвета, кислый по конго-рот. После обработки его раствором соды, просушивания и фракционирования был выделен исходный 2-хлорпропан. Примесей других веществ обнаружено не было.

На основании опытных данных была вычислена кажущаяся энергия активации ε, равная 11,8 *ккал/М*. Было замечено следующее: если пользоваться в реакции контактом, который предварительно взаимодействовал с изопропиловым спиртом при температурах 340—400°, то его активность при разложении галоидалкила в течение одного рабочего цикла непрерывно падает, что видно на фиг. 1, *б*. После регенерации воздухом активность контакта можно восстановить, но через 15—20 мин. скорость газовыделения уменьшается и реакция прекращается. Поэтому в реакции применялся свежий катализатор.



Фиг. 2. Зависимость $\lg m$ от $1/T \cdot 10^4$ при разложении 2-хлорпропана на $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ (1 : 1) — *1*, Cr_2O_3 — *2*; Fe_2O_3 — *3*

В табл. 2 представлены также результаты опытов на окиси хрома и окиси железа. Разложение 2-хлорпропана на окиси хрома (скорость подачи 0,13 *мл/мин*) наблюдается при более низких температурах 200—230° и идет с образованием хлористого водорода и непредельных углеводородов. На основании опытных данных была рассчитана энергия активации, которая равна 13,3 *ккал/М*. На окиси железа разложение 2-хлорпропана осуществляется при температурах 270—320° в направлении образования пропилена и HCl и значительно осложнено образованием метана. Кажущаяся энергия активации равна 15,2 *ккал/М*. На фиг. 2 представлена зависимость логарифма степени превращения, выраженной в процентах 2-хлорпропана, рассчитанная по непредельным углеводородам, от величины обратной абсолютной температуры.

Контактные превращения алкилбромидов. Каталитическое разложение бромпропана, 2-бромпропана, 2-бромбутана, 2-бром-2-метилпропана изучалось нами в присутствии Fe_2O_3 и $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ (1:1) в одинаковых условиях проведения опытов. Количество катализатора 5 *мл* (∅ 0,2 *мм*), слой 1,5 *см*, скорость подачи вещества 0,175 *мл/мин*. Серии опытов были поставлены при разбавлении азотом (1,5—2 *л/час*). В табл. 3 представлены результаты кинетических опытов. Как видно из табл. 3, температуры разложения алкилбромидов различны и зависят от структуры радикала: бромпропан разлагается при 280—320°, а 2-бромбутан — при 340—380°, что согласуется с наблюдениями Сандерена [14]. Следует отметить, что в зависимости от числа углеродных атомов и их расположения в пространстве температуры разложения возрастают: более разветвленный третичный бутилбромид разлагается при значительно более высокой температуре, чем вторичный бутилбромид. Механизм разложения сложен и не подчиняется первому порядку. Каталитическое разложение протекает во всех случаях с образованием непредельных углеводородов и галоидводорода; оно сопровождается крекингом углеводородной части молекулы с выделением предельных углеводородов и водорода. Было замечено, что крекинг усиливается с

Таблица 3

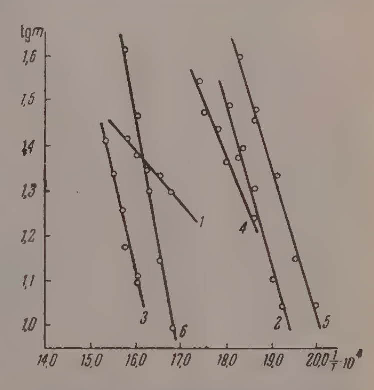
Результаты опытов по катализу бромалкилов

Вещество	$Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ (1 : 1)				Fe_2O_3				Разложение термическое	
	температурный интервал в °С	выход по C_nH_{2n} в %	ε в ккал/М	E в ккал/М	температурный интервал в °С	выход по C_nH_{2n} в %	ε в ккал/М	E в ккал/М	ε в ккал/М	литерат. ссылка
…мпропан	280—320	17—34	12,8	17,1	300—330	19—26	11,5	15,3	50,7 42,0	32 34
…ромпропан	240—270	11—38	15,9	21,2	260—290	11—31	18,3	24,4	47,8 47,0	32 34
…ромбутан	340—380	6—42	19,4	23,2	370—400	12,6—26,3	21,2	28,3	43,8 45,6	33 34
…ром-2-ме-…илпропан	490—520	17,5—22	21,7	28,9	500—520	13—16,5	—	—	42,2 48,0	33 34

разветвлением углеводородного радикала алкилбромида и достигает 18—20% для 2-бром-2-метилпропана.

На окиси железа разложение протекает при температурах, несколько более высоких, чем на $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$, но с меньшим процентом превращения (рассчитанным по непредельным углеводородам), так как наблюдается значительное метанообразование и выделение водорода. Сочетание окиси железа с окисью хрома направляет процесс в сторону увеличения процента непредельных углеводородов, но не уничтожает полностью крекирующего влияния окиси железа.

Степень превращения на пропущенный алкилбромид во всех случаях отличен, но не превышает 32%. Во всех случаях показатель преломления катализата ($n_D^{t°}$) незначительно изменялся. Ректификация катализата показала, что в нем содержались исходные алкилбромиды, никаких продуктов изомеризации выделено не было. Мы исследовали обратную реакцию каталитического взаимодействия пропилена с газообразным HBr при его различных объемных скоростях на отработанных контактах в широком температурном интервале, но не наблюдали образования алкилбромидов. Специальные добавки $MeCl_2$ к катализаторам также не дали положительных результатов. Таким образом, задерживающей стадией каталитического разложения галоидалкилов является стадия десорбции HBr. Накопление галоидводорода снижает скорость разложения и практически ее прекращает за 35—40 мин. контакта. Разбавление азотом не влияет на длительность работы катализатора. Следовательно, различие в степени превращения и изменение кажущейся энергии активации не связано с изменением направления реакции.



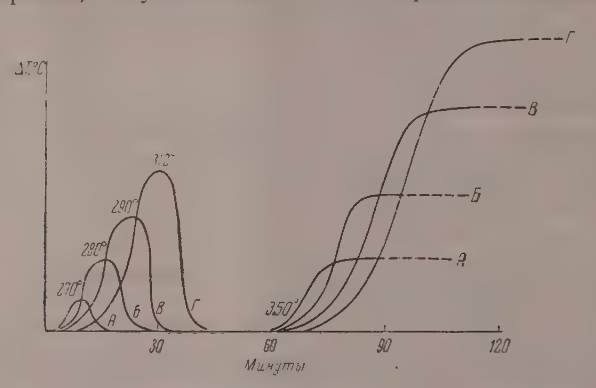
Фиг. 3. Зависимость $\lg m$ от $^1/T \cdot 10^4$ при разложении некоторых алкилбромидов на:

	Fe_2O_3	$Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$(1:1)
Бромпропан	1;	4
2-Бромпропан	2;	5
3-Бромбутан	3;	6

На фиг. 3 показана зависимость логарифма степени превращения по непредельным углеводородам от величины обратной температуры ($^1/_T \cdot 10^4$). Как видно, точки удовлетворительно укладываются на прямые, откуда можно рассчитать ε — кажущуюся энергию активации ката-

литического разложения галоидалкилов на $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ и Fe_2O_3. Как видно из табл. 3, значения ε различны и в зависимости от строения галоидалкила увеличиваются, что соответственно проявляется в значениях E — энергетического барьера реакции. Из сравнения с литературными данными ε — термического разложения алкилбромидов (последняя графа) следует, что ε — каталитического разложения значительно меньше.

В настоящей работе был применен метод дифференциальной термопары [15] для фоторегистрации процесса. На фиг. 4 показаны дифференциальные кривые, полученные на ПК-52 с хромель-алюмелевой термо-



Фиг. 4. Дифференциальная термограмма разложения 2-бромпропана на Fe_2O_3

парой (термостолбик), состоящей из 20 спаев. С повышением температуры разложения 2-бромпропана на Fe_2O_3 наблюдается увеличение степени превращения, что проявляется в увеличении экзотермического эффекта на дифференциальной кривой (левая часть фиг. 4). Так как катализатор регенерировался между опытами воздухом при температурах выше 350°, то на термограммах имеется вторая большая экзоволна (правая часть фиг. 4). Как было установлено химическим анализом, при этом происходит окисление HBr кислородом воздуха с образованием брома, который взаимодействует с катализаторами. Было найдено, что отработанные катализаторы становятся кислыми и содержат бромное железо. Известно, что TiO_2 инертна к кислотам и газообразному HCl и HBr. Было проведено разложение 2-бромпропана на смешанном $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ (1:1) катализаторе при температуре 320°. Химический анализ показал наличие бромного железа в отработанном катализаторе, в то время как TiO_2 осталась неизменной.

Согласно мультиплетной теории [16], катализ осуществляется через промежуточный комплекс, который образуется при наложении индексной группы молекулы на активные центры катализатора. Скорость каталитической реакции определяется свойствами этого промежуточного комплекса. Индекс разложения алкилбромида на катализаторе можно представить в общем виде следующим образом

Fe
R′, R″ — C — 1,54 Å — C — h, R‴
1,09 Å | | 1,9 Å
H Br
Fe

где зарамочные заместители R′, R″, R‴ — радикалы или водород.

Зарамочные заместители могут влиять на индексную группу молекулы $>\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{Br}{\underset{|}{C}}<$. В полярных соединениях типа алкилбромидов они могут вызывать смещение электронной плотности, деформацию молекулы, что изменит расстояния между атомами индексной группы. Это проявится как в изменении индивидуальных связей в самой молекуле, так и в энергии связи бром — катализатор. Локализация электронной плотности у атома брома должна сказываться на скорости каталитического превращения. Кроме того, зарамочные заместители экранируют индексную группу, способствуют крекингу углеводородной части молекулы и затрудняют основное направление процесса. Все это проявится в величинах энергии активации. Однако найденные нами различия ε настолько велики, что их нельзя объяснить только влиянием строения реагирующих молекул алкилбромидов. Следует учесть также специфичность действия катализаторов.

В нашей работе [17] было показано, что механизм действия смешанного железо-хромового катализатора (1:1) проявляется на границе раздела двух твердых фаз: окись железа и окись хрома, которые сохраняют свою индивидуальность при температурах до 500°, что доказано рентгеноструктурным анализом. Нам представляется, что в тех случаях, когда на активный центр железа на границе раздела двух фаз налагается индексная группа по С—С связи, то происходит разрыв последней, т. е. наблюдается крекинг углеводородной части (радикала) молекулы. Если принять, что крекинг в случае алкилбромида нормального строения возможен в одном направлении, а изостроения — по двум или трем направлениям, то становится понятным увеличение количества предельных углеводородов и водорода (продуктов крекинга) в ряду н.пропилбромид-трет.бутилбромид.

Изучение контактных превращений галоидалкилов в присутствии α-Fe имеет особый интерес. Известно [18—22], что с, одной стороны, железо не дает металлоорганических соединений типа R_2FeHal или $RFeHal_2$, в которых Fe^{2-} или Fe^{-3}, но обладает склонностью к образованию органических комплексов [23, 24]. С другой стороны, при повышенных температурах кубическое объемно-центрированное железо при взаимодействии с предельными углеводородами [25] или с изопропиловым спиртом [26] образует низкотемпературные карбиды Fe_2C и Fe_3C, кристаллические решетки которых не ионны, а относятся к структурам внедрения [27].

Возникает вопрос о природе внутримолекулярных сил и величине энергии связи Fe—C в этих соединениях. Ни одним доступным методом [28] величина $Q_{Fe\text{-}C}$ пока не определена. Попытка подойти к решению этого вопроса кинетическим методом [29], предложенным одним из нас, пока безуспешна, так как при проведении реакции по индексу $>\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}<$ наблюдается глубокий крекинг реагирующей молекулы с внедрением углерода в решетку железа при низких температурах или образованием рентгеноаморфного угля при температурах ~400°. Согласно работе Кипермана и одного из нас [30], величина $Q_{Fe\text{-}C}$ рассчитана равной 19,1 *ккал/М*.

Было крайне заманчиво исследовать взаимодействие C_2H_5Br и C_3H_7Br с активным α-Fe в широком температурном интервале от 0 до 400°, тем более, что в 1952 г. появилась статья [30], в которой сообщалось о синтезе соединения интересующего нас типа. Синтез $(C_2H_5)_2FeBr$ или $C_2H_5FeBr_2$ позволил бы на этом примере определить величины $Q_{Fe\text{-}C}$ термохимически или спектроскопически. В опытах, поставленных нами

с целью осуществления этой реакции, исследовалось активное α-Fe, полученное из оксалата железа восстановлением водородом или его разложением в атмосфере инертного газа. Варьировались условия реакции, природа растворителя (простые и сложные эфиры, диоксан, ацетон и другие кетоны), температура (от —5 до 100°) и длительность нагревания. Многочисленные опыты показали, что α-Fe не образует соединений, подобных реактиву Гриньяра, а при длительном нагревании дает незначительные количества бромного железа.

При повышенных температурах (от 180—400°) в паровой фазе наблюдаются контактные превращения C_2H_5—Br и C_3H_7Br. Разложение галоидалкилов в присутствии α-Fe сопровождается образованием HBr, непредельных и предельных углеводородов, а также водорода. При этом образуются незначительные количества бромного железа и не наблюдается образования карбидов, что было проверено термомагнитным [31] и рентгеновским анализами. В отработанных контактах рентгеновский анализ показал наличие α-Fe (a=2,86 Å), решетка которого совпадала с железом АРМКО (99,6%) и не содержала других кристаллических примесей.

ВЫВОДЫ

1. Изучалось контактное разложение 2-хлорпропана и ряда алкилбромидов нормального и изостроения в присутствии катализаторов α-Fe, Fe_2O_3, Fe_2O_3 — Cr_2O_3 (1 : 1). Образование галоидводорода и непредельных углеводородов является основным направлением разложения галоидалкилов, причем переход от n-C_3H_7Br к C_4H_9Br не изменяет направления процесса, но осуществляется при различных температурах в интервале 200—400° с различным процентом разложения. Процесс разложения осложняется крекингом исходных веществ и образованием поверхностных соединений галоидного железа, наличие которых доказано химическим анализом.

2. Определены кажущиеся энергии активации разложения галоидалкилов в условиях, найденных в результате данного исследования.

3. Попытка получить металлоорганическое вещество типа R_2FeHal или $RFeHal_2$ оказалась безуспешной.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **318,** 1 (1901).
2. E. T. Lessig, J. Phys. Chem. **36,** 2325 (1932).
3. E. L. Vernon, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. **55,** 922 (1933).
4. P. Fugassi, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. **60,** 771 (1938).
5. F. Daniels, P. L. Veltmann, J. Chem. Phys. **7,** 756 (1939).
6. J. G. Roof, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. **62,** 2912 (1940).
7. P. I. Agins, A. Maccoll, J. Chem. Phys. **18,** 158 (1950); J. Chem Soc. **1955,** 973.
8. A. Maccoll, P. L. Thomas, J. Chem. Phys. **19,** 977 (1951); J. Chem. Soc. **1955,** 979.
9. A. T. Blades, G. W. Marphy, J. Amer. Chem. Soc. **74,** 6219 (1952).
10. D. Breadly, G. B. Kistiakowsky, C. H. Stauffer, J. Amer. Chem. Soc. **58,** 43, (1936).
11. G. Harden, A. Maccoll, J. Chem. Soc. **1955,** 2454.
12. Н. Н. Семенов, Успехи химии **21,** 641 (1952).
13. Н. Н. Семенов, Г. Б. Сергеев и Г. А. Капралова, Докл. АН СССР **105,** 2 301 (1955).
14. J. B. Senderen, Compt. rend. **200,** 2137 (1935).
15. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Ж. общ. химии **14,** 57 (1944).
16. А. А. Баландин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 461.
17. А. А. Баландин, А. И. Кукина и Д. П. Шишова, Ж. физ. химии **32,** 4, 882 (1958).
18. J. A. Wanklyn, L. Carrius, Liebigs Ann. Chem. **120,** 69 (1861).

19. B. Oddo, Gazz. chim. ital. (2), 44, 268 (1914).
20. Н. В. Кондратьев и Д. А. Фомин, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 47, 190 (1915).
21. A. Job, R. Reich, Compt. rend. **174**, 1358, 1459 (1922).
22. A. Job, G. Shampetier, Bull. Soc. Chim. France (4), **47**, 279, 1131 (1930).
23. М. Е. Дяткина, Успехи химии **27**, 1, 57 (1958).
24. А. Н. Несмеянов и Э. Г. Перевалова, Успехи химии **27**, 1, 3 (1958).
25. A. H. Podgursky, J. T. Kummer, T. W. de-Witt, P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5382 (1950).
26. А. И. Кукина, В. Б. Евдокимов и Л. И. Барсова, Вестник МГУ № 1, 171 (1959).
27. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, М., 1954, стр 247.
28. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
29. А. А. Баландин, Ж. общ. химии **16**, 793 (1946); **6**, 655 (1959).
30. А. А. Баландин, Хим. наука и пром-сть **6**, 655 (1959).
31. Б. А. Афанасьев и П. А. Цыганов, Ж. общ. химии **21**, 196 (1953).
32. П. Селвуд, Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, М., 1955, стр. 260.
33. J. H. Green, G. D. Harden, A. Maccoll, P. I. Thomas, J. Chem. Phys. **21**, 178 (1953).
34. Г. Б. Сергеев, Диссертация, МГУ, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

М. Г. ГОНИКБЕРГ и И. И. ЛЕВИЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

СООБЩЕНИЕ 3. АНАЛИЗ ПРИЧИН ТОРМОЖЕНИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА ПРИ ПОВЫШЕНИИ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Проведенное нами исследование [1, 2] процесса изомеризации циклогексана в метилциклопентан в присутствии промышленного катализатора WS_2 в проточной системе показало, что в кинетической области (до 380°) наблюдается значительное уменьшение константы скорости реакции с повышением парциального давления водорода от 50 до 250 *атм*; этот эффект уменьшается по мере увеличения температуры от 320 до 380°. Торможение гетерогенно-каталитической изомеризации циклогексана при повышении давления водорода могло быть обусловлено различными причинами: а) смещением адсорбционного равновесия циклогексана под влиянием гидростатического давления; б) уменьшением адсорбции циклогексана в результате покрытия поверхности катализатора адсорбированным водородом; в) специфической ролью водорода в процессе изомеризации циклогексана.

В настоящей работе мы попытались проанализировать эти три возможные причины наблюдавшегося эффекта давления водорода, для чего оказалось необходимым провести некоторые дополнительные экспериментальные исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитическая изомеризация циклогексана под давлением азото-водородной смеси. Из работ Кричевского и Кальварской [3] и Темкина [4] следует, что количество адсорбированного газа (пара) из смеси возрастает с повышением давления лишь до тех пор, пока парциальный мольный объем его над адсорбентом превышает парциальный мольный объем адсорбата. При некотором давлении эти объемы становятся равными, что отвечает максимуму адсорбции. Дальнейшее увеличение давления приводит уже к уменьшению количества адсорбированного вещества. Кричевский и Кальварская показали, что максимум адсорбции паров бензола и четыреххлористого углерода на активированном угле при 50° под давлением водорода, азота и азото-водородной смеси приходится на давление несколько ниже 100 *атм*. В данном случае роль водорода, азота и азото-водородной смеси сводилась лишь к созданию гидростатического давления.

Если предположить, что максимум адсорбции циклогексана на сернистом вольфраме приходится на нижнюю область применявшихся нами давлений водорода, то это означало бы, что увеличение давления выше 50 *атм* приводит к уменьшению адсорбции и, следовательно, скорости изомеризации циклогексана. Тогда скорость реакции зависела бы от изменения общего давления и замена водорода на азото-водородную смесь при постоянном общем давлении не отразилась бы заметным образом на скорости изомеризации циклогексана. Однако поставленные

нами опыты показали, что замена водорода на азото-водородную смесь при постоянном общем давлении существенно сказывается на скорости процесса изомеризации циклогексана и, следовательно, роль водорода в изученной реакции не сводится к созданию гидростатического давления.

Нами были проведены четыре серии опытов по изомеризации циклогексана при 340° под давлением водорода и азото-водородной смеси, содержавшей 50±3% H_2 (см. таблицу). В каждой серии опытов условное время контакта *, скорость подачи и парциальное давление циклогексана оставались приблизительно постоянными. В этих опытах применялась свежая порция катализатора WS_2 (140 *г*; 59 *мл*), предварительно выдержанная в течение двух дней в токе водорода при 300°. Величина зерен катализатора составляла 3—5 *мм*. Поскольку применявшийся азот содержал до 1% O_2, описанная ранее [1] аппаратура была несколько изменена. Перед поступлением в реактор сжатый газ пропускался через трубку со свежевосстановленной гранулированной медью (170 *г*) при 320°, а затем через бомбу с гранулированным едким кали (300 *г*) и силикагелем (300 *г*).

Из рассмотрения данных таблицы следует, что при увеличении общего давления в два раза и p_{H_2} = const глубина изомеризации циклогексана оставалась практически постоянной. Небольшое уменьшение (до 2%) глубины реакции при переходе от водорода к азото-водородной смеси при p_{H_2} = const было обусловлено, по-видимому, несколько бо́льшим уносом продуктов реакции: в зависимости от степени разбавления в опытах с азото-водородной смесью выходы катализата составляли 79—86%, а в опытах с водородом — 86—91%. В то же время замена азота на водород при постоянном общем давлении приводила к резкому уменьшению конверсии циклогексана. Таким образом, наблюдавшееся нами уменьшение скорости гетерогенно-каталитической изомеризации циклогексана с увеличением давления водорода не могло быть обусловлено влиянием гидростатического давления на адсорбционное равновесие циклогексана.

Адсорбция водорода и азота на WS_2 под давлением. Как уже отмечалось выше, причиной наблюдавшегося эффекта давления водорода могло быть уменьшение адсорбции циклогексана в результате покрытия поверхности катализатора адсорбирующимся газом. В этом случае можно было предположить, что тормозящий эффект повышения давления любого газа при изомеризации циклогексана определяется увеличением адсорбции этого газа на WS_2 в данном интервале давлений. В предыдущем разделе было показано, что тормозящий эффект давления азота, если этот эффект вообще имеет место, крайне невелик. Основываясь на изложенных выше соображениях, следовало ожидать, что с увеличением давления адсорбция азота на WS_2 возрастает значительно медленнее, чем адсорбция водорода. С целью проверки такого предположения было проведено исследование адсорбции водорода и азота на WS_2 при 300 и 400° и давлениях до 100 *атм* по методу Фролича и Уайта [5].

Адсорбционная установка (фиг. 1) состояла из бомбы *1* (объем 250 *см*³), адсорбера *2* (объем 80 *см*³) и двух образцовых манометров на 400 *атм* *3* и на 100 *атм* *4*. Для определения количества газа, подававшегося в адсорбер, объем бомбы *1* был предварительно прокалиброван водородом и азотом. С этой целью давление газа в бомбе *1* последовательно снижалось на определенное число делений шкалы манометра *3* через газовые часы *12* (присоединенные на время калибрирования к вентилю *6* вместо адсорбера *2*). Калибрирование проводилось несколько раз, после чего определялось среднее значение объема газа, соответст-

* Расчет условного времени контакта см. [1].

Таблица

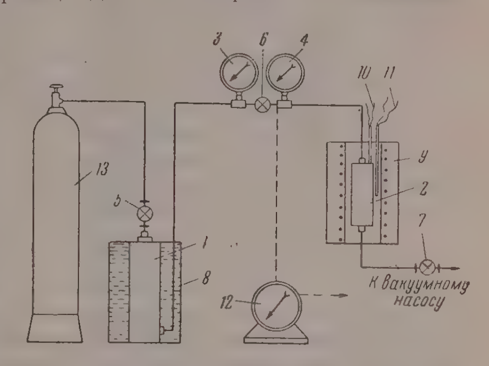
Изомеризация циклогексана при 340° под давлением водорода и азото-водородной смеси

Номер опыта	Общее давление в атм	Парциальное давление в атм			Скорость в М/час			τ в сек.	Разбавление $(H_2+N_2):C_6H_{12}$	Состав катализата в вес. %				$\frac{b}{a+b}\cdot 100$
		C_6H_{12}	H_2	N_2	C_6H_{12}	H_2	N_2			C_6H_{12}	$C_5H_9CH_3$ a	C_6H_{14} b	a + b	
38	50	2,63	47,4	—	0,0390	1,78	—	112	18,0	67,1	32,6	0,3	32,9	0,9
36	100	2,60	46,3	51,1	0,0341	1,68	1,85	117	37,5	67,1	32,5	0,4	32,9	1,2
39	100	2,72	51,6	45,7	0,0373	1,84	1,64	118	35,8	68,5	31,2	0,3	31,5	1,0
35	100	2,66	97,3	—	0,0976	3,57	—	115	36,6	72,7	26,9	0,4	27,3	1,5
37	100	2,62	97,4	—	0,0965	3,58	—	115	37,1	74,8	24,9	0,3	25,2	1,2
44	100	4,94	95,1	—	0,116	2,23	—	180	19,2	77,4	22,4	0,2	22,6	0,9
47	100	4,78	95,2	—	0,113	2,25	—	179	19,9	77,5	22,3	0,2	22,5	0,9
49	100	4,88	95,1	—	0,114	2,22	—	181	19,5	79,6	20,2	0,2	20,4	1,0
46	200	5,29	95,4	99,3	0,121	2,18	2,27	185	36,8	79,4	20,4	0,2	20,6	1,0
48	200	5,09	97,5	97,5	0,115	2,20	2,20	187	38,3	81,4	18,5	0,1	18,6	0,5
50	200	4,77	95,5	99,8	0,108	2,16	2,26	187	40,9	79,3	20,5	0,2	20,7	1,0
52	200	5,18	195	—	0,116	4,36	—	189	37,6	85,9	14,0	0,1	14,1	0,7
53	200	5,00	195	—	0,112	4,37	—	189	39,0	85,3	14,5	0,2	14,7	1,4
54	100	9,54	90,5	—	0,116	1,10	—	347	9,48	74,6	24,8	0,6	25,4	2,4
56	200	9,48	93,0	97,6	0,111	1,09	1,14	361	20,1	76,9	22,9	0,2	23,1	0,9
58	200	9,17	191	—	0,107	2,23	—	361	20,8	82,8	16,9	0,3	17,2	1,7
55*	100	9,63	90,4	—	0,114	1,07	—	357	9,39	78,5	21,1	0,3	21,5	1,4
57*	200	9,20	90,6	100	0,109	1,07	1,19	357	20,7	79,4	20,4	0,2	20,6	1,0
59*	200	9,71	190	—	0,113	2,21	—	364	19,6	84,4	15,4	0,2	15,6	1,3

* Опыты 55, 57 и 59 проведены без предварительной регенерации катализатора в токе водорода.

вующее каждому делению шкалы манометра *3*. Отклонения отдельных измерений от их средних значений не превышали 5%. Бомба *1* была помещена в термостат *8*, в котором во время опытов и калибрирования поддерживалась температура 20±0,2°.

Адсорбер был помещен в электропечь *9*; температура адсорбера контролировалась двумя термопарами, одна из которых *10* помещалась в теле адсорбера и другая *11* — в электропечи. Особое внимание было обращено на термостатирование адсорбера: выходы из электропечи были тщательно изолированы асбестовым волокном, до начала опыта адсорбер 3—4 часа выдерживался при нужной температуре; при этом перепад температуры вдоль внешней стенки адсорбера не превышал 3°. В адсорбер было загружено 180 *г* катализатора WS_2 (размеры зерен 3—5 *мм*), предварительно прогретого в течение 20 час. в токе водорода при 300°. До опыта катализатор в адсорбере выдерживался под вакуумом (5 *мм* рт. ст.) при температуре определения адсорбции от 30 мин. до 4 час., причем изменение продолжительности выдержки под вакуумом в указанных пределах не оказывало заметного влияния на количество адсорбирующегося газа. Затем вентиль *7* перекрывался, и газ отдельными порциями (0,5—1,5 *л*) подавался из бомбы *1* в адсорбер через вентиль *6*. Каждая новая порция газа подавалась в адсорбер после того, как показание манометра *4* не менялось в течение 12 мин. Такие операции повторялись до тех пор, пока давление в адсорбере p_1 не достигало 97 *атм*. Объем газа V_1, поданного в адсорбер от начала опыта, рассчитывался по данным калибрования бомбы *1*.



Фиг. 1. Схема установки для измерения адсорбции под давлением

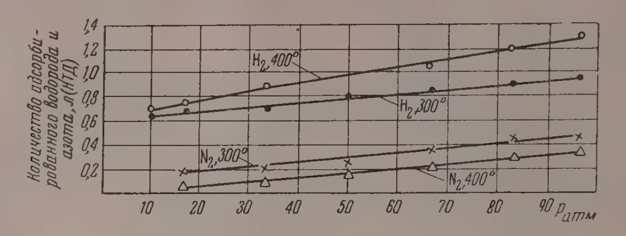
Для расчета количества адсорбированного газа было необходимо определить «свободный объем» адсорбера. С этой целью катализатор был заменен на равный по объему медный стержень. Объем катализатора был принят равным 24,0 *см*³ (плотность WS_2 равна 7,5 *г/см*³ *). Определение объема медного стержня как путем непосредственного измерения его размеров, так и расчетом по плотности меди (8,92) привело к одинаковым результатам. Опыты с медным стержнем проводились аналогично опытам с катализатором.

Объем адсорбированного газа определялся графическим методом. С этой целью на график были нанесены кривые «V_1, p_1» и «V_2, p_2», где V_2 — объем газа, введенный в адсорбер с медью от начала опыта до достижения в адсорбере давления p_2. По графику определялись разности $\Delta V = V_1 - V_2$ при различных значениях $p_1 = p_2$, соответствовавшие объемам адсорбированного газа. Погрешность измерений объема мы оцениваем в ±0,05 *л*. Применявшаяся методика предварительной десорб-

---

* Плотность катализатора была нами также определена пикнометрическим методом (путем вытеснения бензола и н.гексана) и оказалась равной 7,0 *г/см*³. Меньшая величина плотности обусловлена, по-видимому, неполным вытеснением воздуха жидкостью из пор катализатора. Расчет объема катализатора при плотности 7,0 *г/см*³ приводит к величине 25,8 *см*³, т. е. к уменьшению «свободного объема» адсорбера на 3,2%. Таким образом, при плотности катализатора, равной 7,0 *г/см*³, мы получили бы несколько больший объем адсорбированного газа, нежели это было определено (см ниже).

ции газа с поверхности катализатора была несовершенной и поэтому не могла обеспечить точного определения количества адсорбированного газа. Однако проведенное исследование отвечало поставленной ранее задаче: сопоставить изменения адсорбции азота и водорода при увеличении их давления.



Фиг. 2. Адсорбции водорода и азота на WS_2

Результаты измерений адсорбции азота при 300° и 400° приведены на фиг. 2. Из полученных данных следует, что адсорбция азота на WS_2 несколько уменьшается с повышением температуры и возрастает с повышением давления приблизительно на 0,2 *л* в интервале давлений 50—100 *атм*. Аналогичные опыты были проведены нами и с водородом. Оказалось, однако, что очистка поверхности катализатора от адсорбированного водорода протекает полнее под давлением азота, нежели при откачивании в вакууме 5 *мм*. Так, после откачки водорода из катализатора при 5 *мм* и последующем выдерживании катализатора под давлением азота 100 *атм* в течение нескольких часов при температуре опыта (400°) и повторной откачки количество адсорбированного водорода (x_{H_2}) при 50 *атм* составило 1,0 *л*, а при одном лишь выдерживании катализатора в вакууме — 0,75 *л*. На фиг. 2 нанесены результаты измерений адсорбции водорода при 300 и 400°, проведенных с предварительным выдерживанием катализатора под давлением азота. Как видно из этих результатов, адсорбция водорода возрастает с повышением давления от 50 до 100 *атм* на 0,15 *л* при 300° и на 0,3 *л* при 400°. При этом полученные кривые адсорбции водорода на WS_2 в интервале давлений 10—100 *атм* удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением:

$$x_{H_2} = \beta + \alpha p_{H_2}^{0,5}. \quad (1)$$

Полученные нами данные позволяют сделать качественный вывод, что увеличение адсорбции водорода с повышением давления существенно не отличается от увеличения адсорбции азота. Поэтому нам представляется маловероятным, чтобы в основе торможения изомеризации циклогексана с повышением давления водорода лежало уменьшение адсорбции циклогексана на поверхности катализатора в результате увеличения адсорбции водорода. Окончательное решение этого вопроса могло бы быть получено, по-видимому, лишь в результате исследования адсорбции самого циклогексана под давлением водорода и азота, так как не исключена возможность, что циклогексан вытесняет с поверхности катализатора адсорбированный азот, но не способен вытеснять хемосорбированный водород.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Изложенные выше результаты привели нас к предположению о возможной специфической роли водорода в изученной реакции. Ниже мы попытаемся дать объяснение наблюдавшихся закономерностей на основа

нии существующих представлений об ионном механизме изомеризации углеводородов. Как известно, еще в 1932 г. Зелинский и Турова-Поляк, исследуя открытую ими реакцию изомеризации циклогексана в метилциклопентан в присутствии безводного хлористого алюминия, высказали мысль [6], что этот процесс протекает через промежуточную стадию дегидрогенизации циклогексана с выделением водорода. Затем это же предположение было сделано Оболенцевым [7] применительно к изомеризации алканов. Впоследствии было показано [8, 9], что давление водорода весьма сильно тормозит изомеризацию н.гексана и циклогексана в присутствии безводного хлористого алюминия. На этом основании было высказано предположение [9], что изомеризация включает промежуточную обратимую стадию, протекающую с выделением водорода, причем равновесие этой промежуточной реакции определяет скорость всего процесса. Наконец Неницеску [10] удалось обнаружить выделение небольших количеств водорода при изомеризации циклогексана, метилциклопентана и метилциклогексана при кипячении их с безводным $AlCl_3$.

В последние годы опубликовано много исследований изомеризации углеводородов над гетерогенными окиснометаллическими катализаторами, обладающими как изомеризующей, так и гидродегидрирующей активностью. Исследуя изомеризацию н. гексана в присутствии никель-алюмосиликатного катализатора при 320—410°, Чиапетта и Хантер [11] установили, что этот процесс замедляется по мере повышения парциального давления водорода в пределах от 7,1 до 48,5 *атм.* На основании этих данных Чиапетта [12] высказал предположение, что в изученных им условиях гетерогенного катализа первой стадией изомеризации алканов и цикланов является их дегидрогенизация. Образующиеся олефины или «потенциальные олефины» превращаются затем в карбоний-ионы, способные к изомеризации. К аналогичным выводам пришли Миллс с сотрудниками [13], а также Вейсс и Свеглер [14], которые различными методами исследовали механизм изомеризации углеводородов в присутствии гетерогенных бифункциональных катализаторов. Отметим, что сульфиды некоторых металлов и, в частности, сульфид вольфрама [15] также являются бифункциональными катализаторами. Известно далее, что изомеризация алканов над гетерогенными бифункциональными катализаторами в отсутствие водорода (например под давлением азота) практически не имеет места [11, 16]. Роль водорода здесь может и не ограничиваться только подавлением реакций полимеризации и поддержанием, тем самым высокой активности катализатора. По-видимому, для образования способных к изомеризации карбоний-ионов необходимо присутствие воды (или гидроксильных групп) на поверхности окисных катализаторов и сероводорода (или групп SH) — на поверхности сульфидных катализаторов. Можно допустить, что образование этих групп происходит не только при приготовлении катализатора, но и в процессе его работы в результате взаимодействия с водородом.

На основании изложенных фактов и соображений можно принять, что исследованная нами изомеризация циклогексана проходит через следующие три основные стадии, причем на стадиях дегидрогенизации и гидрогенизации достигается равновесие:

$$C_6H_{12} \rightleftarrows C_6H_{10} + H_2 \qquad \text{(а)}$$

$$C_6H_{10} \rightarrow C_5H_7CH_3 \qquad \text{(б)}$$

$$C_5H_7CH_3 + H_2 \rightleftarrows C_5H_9CH_3 \qquad \text{(в)}$$

Тогда суммарная скорость реакции определяется равновесной концентрацией циклогексена в стадии (а) и скоростью наиболее медленной стадии (б), протекающей по ионному механизму. В этом случае давление водорода может оказывать двойственное влияние на скорость изомеризации циклогексана: 1) давление водорода тормозит реакцию изомери-

зации, сдвигая равновесие стадии (а) в сторону исходного вещества (циклогексана) и 2) давление водорода способствует протеканию реакции изомеризации циклогексана, обеспечивая создание активных центров для осуществления ионного механизма стадии (б).

Равновесное парциальное давление циклогексена, которое, с изложенной точки зрения, является одним из факторов, контролирующих общую скорость реакции, определяется уравнением:

$$p_{C_6H_{10}} = \frac{Kp_{C_6H_{12}}}{p_{H_2}}, \quad (2)$$

где K — константа равновесия. Вторым контролирующим фактором является скорость стадии (б), которая может быть описана уравнением:

$$w = k \cdot p^{0,5}_{C_6H_{10}} = \frac{k \cdot K^{0,5} \cdot p^{0,5}_{C_6H_{12}}}{p^{0,5}_{H_2}}, \quad (3)$$

где w и k — соответственно скорость и константа скорости стадии (б). Здесь мы приняли порядок стадии (б) по циклогексену и, следовательно, по циклогексану равным 0,5 *. Известно, что в уравнения скорости большинства изученных гетерогенно-каталитических реакций входят парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции в степени $n \approx 0,5$ [17]. По Темкину [18], эти дробные показатели степени отражают связь между кинетическими и адсорбционными характеристиками различных мест неоднородной поверхности катализатора.

Зависимость скорости реакции от парциального давления водорода, вытекающая из уравнения (3), не согласуется с нашими экспериментальными данными, согласно которым при порядке реакции по циклогексану $n = 0,5$:

$$w = \left(a + \frac{b}{p^{0,5}_{H_2}}\right) p^{0,5}_{C_6H_{12}} \quad (4)$$

(см. уравнение (3) в работе [2]). Из сопоставления (3) и (4) следует, что в действительности изомеризация циклогексана тормозится с повышением парциального давления водорода в меньшей степени, чем это следует из уравнения (3). Если считать справедливым наше предположение о наличии равновесной стадии дегидрогенизации (см выше), то мы должны прийти к заключению, что имеются и такие факторы, вследствие которых повышение давления водорода облегчает протекание процесса изомеризации циклогексана. Таким фактором, как уже было отмечено выше, можно считать активирование катализатора водородом. Основываясь на этом предположении, мы можем ввести в уравнение (3) новый множитель, характеризующий зависимость скорости реакции от количества адсорбированного водорода (x_{H_2}). Для этой цели можно, в частности, воспользоваться найденной нами для адсорбции водорода на WS_2 при 300° и 400° приближенной зависимостью (1).

Объединяя (3) и (1), получаем:

$$w = kKf\left(\frac{p_{C_6H_{12}}}{p_{H_2}}\right)^{0,5} (\beta + \alpha p^{0,5}_{H_2}), \quad (5)$$

где f — коэффициент пропорциональности, или

$$w = kKf\left(\alpha + \frac{\beta}{p^{0,5}_{H_2}}\right) p^{0,5}_{C_6H_{12}}. \quad (6)$$

---

* Согласно нашим экспериментальным данным [1], порядок реакции по циклогексану равен 0,4, причем удовлетворительное согласие с опытом дают и расчеты с $n = 0,5$.

Легко видеть, что уравнение (6) полностью идентично эмпирическому равнению (4).

Из уравнений (4) и (6) следует:

$$a:b = \alpha:\beta. \quad (7)$$

К сожалению, наши данные по адсорбции водорода недостаточно точы и, вследствие неполноты десорбции перед началом измерений, дают аведомо заниженную величину β. Поэтому проверка правильности сотношения (7) может носить лишь качественный характер. По нашим дсорбционным измерениям, отношение α : β составляет 0,1 при 300° и 2 — при 400°. С другой стороны, согласно нашим кинетическим данным табл. 4 в работе [2]), отношение $a:b$ равно 0,02 при 320—340° и 0,06 — ри 370—380°. Оба этих соотношения (α : β и $a:b$) близки по порядку еличины и возрастают с повышением температуры. Таким образом, аши экспериментальные данные находятся в качественном согласии с редположениями, положенными в основу вывода уравнения (6).

В работе принимали участие лаборантка Е. А. Удальцова и механик Ю. И. Рыжов.

ВЫВОДЫ

1. Скорость изомеризации циклогексана в метилциклопентан на проышленном катализаторе WS_2 под давлением азото-водородной смеси 1 : 1) практически не зависит от парциального давления азота.

2. Исследована адсорбция азота и водорода на WS_2 при 300 и 400° в нтервале давлений до 100 *атм*.

3. Проанализированы возможные причины торможения изомеризации иклогексана на WS_2 при увеличении парциального давления водорода.

4. На основе предположения о наличии равновесной дегидрогенизаионной стадии в процессе изомеризации циклогексана и об активироваии катализатора адсорбированным водородом выведено приближенное равнение, качественно согласующееся с полученными экспериментальыми данными о влиянии давления водорода на скорость изученного проесса.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг, И. И. Левицкий и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 611.
2. И. И. Левицкий и М. Г. Гоникберг, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 996.
3. И. Р. Кричевский и Р. С. Кальварская, Ж. физ. химии **14**, 748 (1940).
4. М. И. Темкин, Ж. общ. химии **24**, 1312 (1950).
5. K. Frolich, A. White, Industr. and Engng Chem. **22**, 1058 (1930).
6. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, Ж. общ. химии **2**, 666 (1932).
7. Р. Д. Оболенцев, Ж. общ. химии **16**, 77 (1946).
8. М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 157.
9. М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ и А. Е. Гаврилова. Докл. АН СССР **83**, 81 (1952).
10. C. D. Nenitescu, H. Avram, E. Sliam, Bull. Soc. chim. France **1955**, 1266.
11. F. G. Ciapetta, I. B. Hunter, Industr and Engng Chem. **45**, 147 (1953).
12. F. G. Ciapetta, Industr. and Engng. Chem. **45**, 162 (1953).
13. G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. G. Oblad, Industr. and Engng Chem. **45**, 134 (1953).
14. P. B. Weisz, E. W. Swegler, Science **123**, 887 (1957).
15. Э. Э. Донат, в Сб. «Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций», ИЛ, М., 1959, стр. 255.
16. Р. Ц. Гансфорд, Сб. «Физическая химия углеводородов» под ред. Фаркаш, Гостоптехиздат, Л., 1957, стр. 252.
17. М. И. Темкин, Ж. физ. химии **31**, 1 (1957)
18. М. И. Темкин, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 6. Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 54.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Е. Н. МИРОЛЮБОВ, М. М. КУРТЕПОВ, и Н. Д. ТОМАШОВ

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 2. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЯХ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Ранее нами [1, 2] была показана возможность нарушения пассивного состояния и рассмотрены особенности саморастворения нержавеющих сталей при катодной поляризации в растворах азотной кислоты. Потенциалы, при которых отмечается саморастворение сталей, определяются кинетикой катодного процесса на электродах. В связи с этим для выяснения механизма саморастворения нержавеющих сталей в указанных условиях представляет интерес рассмотреть природу катодных процессов на нержавеющих электродах. В опубликованных работах, затрагивающих вопросы кинетики электродных процессов на нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты, катодные процессы рассматривались без учета возможности нарушения пассивного состояния сталей при катодной поляризации [3], а также и без учета свойств азотной кислоты [4].

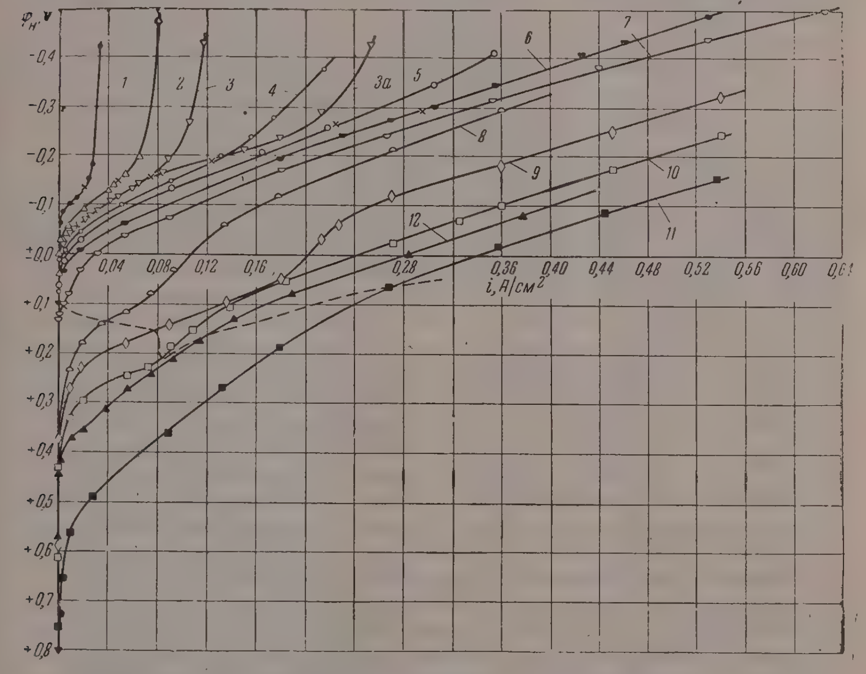
Для понимания природы катодных реакций на нержавеющих сталях определенный интерес представляет рассмотрение катодных процессов в растворах азотной кислоты на инертном (платиновом) электроде, изучавшихся в последнее время в ряде работ. Наиболее детальное описание процессов, имеющих место при катодной поляризации платинового электрода в растворах азотной кислоты, дано в работе [5]. В этой работе показана возможность протекания на платиновом катоде в азотной кислоте двух взаимоисключающих процессов: выделение водорода и восстановление азотной кислоты до азотистой, автокатализируемого азотистой кислотой. В разбавленных растворах кислоты (ниже 3,4 N) отмечается только выделение водорода, а в более концентрированных растворах катодному выделению водорода предшествует более высокопотенциальный процесс катодного восстановления азотной кислотой до азотистой. Отметим, что разбавленные растворы ($<20\%$) азотной кислоты являются полностью диссоциированными, а в более концентрированных растворах обнаруживаются уже гомеополярные молекулы азотной кислоты [6, 7]. Процесс катодного восстановления азотной кислоты до азотистой может идти и в разбавленных растворах при добавлении к ним извне азотистой кислоты. Предельный ток восстановления азотной кислоты возрастает с повышением концентрации азотной и азотистой кислот и температуры, при наличии платинированного платинового электрода (вместо гладкого платинового), и уменьшается с ростом скорости перемешивания раствора.

Механизм катодного восстановления азотной кислоты был рассмотрен в работах [4, 8, 9]. В работе [9] показано, что стадией, лимитирующей скорость катодного процесса восстановления азотной кислоты, изображаемого уравнением: $3H^+ + NO'_3 + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$, является электродная реакция: $NO_2 + e^- + H^+ \rightarrow HNO_2$. Величина предельного тока восста-

новления азотной кислоты определяется скоростью гетерогенной химической реакции: $HNO_2+HNO_3 \rightleftarrows 2NO_2+H_2O$, по которой образуются расходуемые потенциалопределяющие частицы (деполяризатор) NO_2. Однако эти представления о механизме восстановления азотной кислоты не учитывают степень диссоциации ее растворов. Этот пробел восполняется работами [10—12], в которых, как нам кажется, правильно указывается, что окислительным катодным деполяризатором являются недиссоциированные гомеополярные молекулы азотной кислоты. Однако представления автора о механизме автокаталитического действия азотистой кислоты экспериментально не обоснованы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полученные нами [2] данные о саморастворении нержавеющих сталей при катодной поляризации и катодные поляризационные кривые (фиг. 1) позволяют рассмотреть особенности катодных процессов на нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты. На основании знания величин потенциалов активирования, определенных нами на экспериментальных



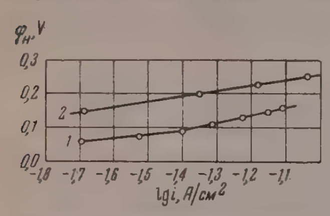
Фиг. 1. Катодные поляризационные кривые для стали 1Х18Н11Б в растворах азотной кислоты при 20°:

1 — 1%-ная; *2*—2%-ная; *3*—3%-ная; *3а* — 3%-ная при перемешивании 2500 об/мин; *4*—5%-ная; *5*—8%-ная; *6* — 12%-ная; *7* — 20%-ная; *8* — 29%-ная; *9* — 35%-ная; *10*—40%-ная; *11*—50%-ная; *12*—55%-ная

зависимостях скорость коррозии — потенциал, можно различать катодные процессы на нержавеющих сталях в активном и пассивном состояниях. На фиг. 1 проведена пунктирная линия через точки на катодных кривых, отвечающие потенциалам активирования стали в растворах разных концентраций. Участки катодных кривых ниже пунктирной линии относятся к пассивному состоянию стали, выше — к активированной стали. Из фиг. 1 следует, что на катодных поляризационных кривых для 20%-ной HNO_3 и более концентрированных растворов, т. е. растворов с гомеопо-

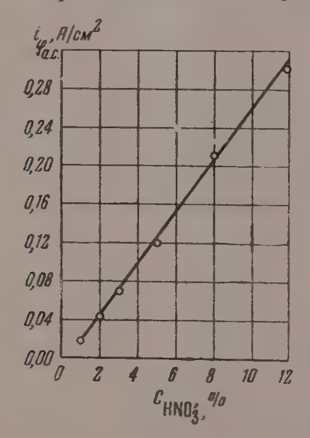
лярными молекулами, имеются участки, относящиеся как к пассивному, так и к активному состояниям стали. В более разбавленных (ниже 20%) растворах, являющихся полностью диссоциированными, катодные кривые относятся к активному состоянию стали.

Рассмотрим сначала катодные процессы на сталях в полностью диссоциированных растворах азотной кислоты. При анализе катодных поляризационных кривых для нержавеющих сталей в разбавленных полностью диссоциированных растворах азотной кислоты отмечаются следующие особенности катодного процесса: а) перенапряжение катодного процесса на нержавеющих сталях может быть ниже, чем на гладкой платине; для случая 3%-ной HNO_3 это следует из фиг. 2; б) катодный процесс может идти с заметной скоростью только на активированной нержавеющей стали в противоположность концентрированным растворам, в которых катодный процесс идет с заметной скоростью и на пассивной поверхности; в) на катодных поляризационных кривых при потенциале активного состояния ($\varphi_{a\cdot c}$) отмечаются точки перегиба (точки на катодных поляризационных кривых, отвечающих $\varphi_{a\cdot c}$ обозначены на фиг. 1 крестиками), что свидетельствует о переходе при $\varphi_{a\cdot c}$ от контроля катодного процесса его перенапряжением к контролю скорости подвода деполяризатора; г) величина диффузионного порога катодной реакции (плотность катодного тока при $\varphi_{a\cdot c}$) линейно зависит от концентрации кислоты и скорости саморастворения стали, что следует из установленных нами зависимостей, представленных на фиг. 3 и 4.

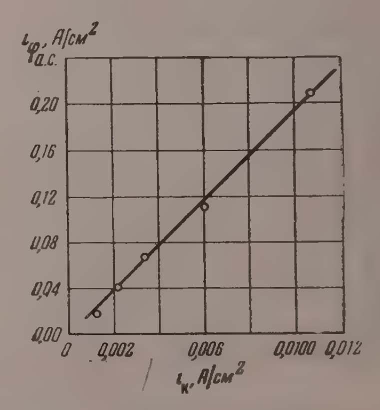


Фиг. 2. Катодные поляризационные кривые для стали 1Х18Н11Б и платины в 3%-ной азотной кислоте при 20°:

1 — сталь, $в = 0{,}22$; 2 — Pt, $в = 0{,}15$



Фиг. 3. Зависимость диффузионного порога катодного процесса на нержавеющей стали 1Х18Н11Б от концентрации азотной кислоты



Фиг. 4. Зависимость плотности катодного тока на стали 1Х18Н11Б от скорости ее саморастворения в растворах азотистой кислоты при потенциале активного состояния

Отметим также, что перемешивание кислоты, не влияя на перенапряжение катодного процесса, ведет к увеличению диффузионного катодного порога (сравни кривые 3 и 3*а* на фиг. 1). При снятии поляризационных кривых в относительно отрицательных областях потенциалов (ниже $\varphi_{a\cdot c}$) наблюдалось резкое разблагораживание потенциалов электродов и на-

чало интенсивного выделения газов. Подробнее об этом сказано в предыдущем сообщении [2]. Учитывая отмеченные нами особенности катодного процесса на нержавеющих сталях и имеющиеся литературные данные о катодных процессах на платиновом электроде в растворах азотной кислоты, можно подойти к рассмотрению природы катодного процесса на активированных нержавеющих сталях.

Факт наличия меньшего перенапряжения на сталях, чем на платине, на которой обычно перенапряжение катодных процессов минимальное [12], приводит к выводу о том, что катодный процесс на нержавеющих сталях в полностью диссоциированных растворах азотной кислоты иной, чем на платине, т. е. не является процессом выделения водорода. В разбавленных растворах азотной кислоты катодный процесс на нержавеющих сталях идет с заметными скоростями, начиная с потенциала активирования (см. фиг. 1). Из этого можно сделать вывод, что активные участки поверхности катализируют катодный процесс на нержавеющих сталях. Наличие этих участков на поверхности стали свидетельствует о протекании активного растворения, поэтому правильнее считать, что продукты коррозии катализируют катодный процесс на активированных сталях. Катодный процесс на активированных нержавеющих сталях получает диффузионное торможение при потенциале активного состояния (точка перегиба на катодных поляризационных кривых отмечается при $\varphi_{a \cdot c}$), т. е. с момента уменьшения скорости коррозии. Поэтому можно считать, что скорость поступления продуктов коррозии оказывает влияние на скорость катодного процесса или иначе, что продукты коррозии участвуют в катодном процессе как автокатализатор.

В первом приближении механизм автокаталитического действия продуктов коррозии в катодном процессе на активированных нержавеющих сталях можно понять, если учесть, что из элементов, входящих в состав нержавеющих сталей, например железо и хром, переходят в раствор при растворении из активного состояния в виде двувалентных ионов [13], но аналитически они определяются в растворах азотной кислоты, в основном, в виде трехвалентных ионов, что объясняется их окислением в растворе. Окисление этих ионов может идти по реакции: $2Me^{2+} + NO'_3 + 3H^+ \rightarrow 2Me^{3+} + HNO_2 + H_2O$ с восстановлением нитрат-ионов до азотистой кислоты. Ионы нитрата могут быть восстановлены до азотистой кислоты при помощи окислительно-восстановительных систем из элементов, входящих в состав нержавеющих сталей: Fe^{3+}/Fe^{2+}, Cr^{3+}/Cr^{2+} и Ti^{4+}/Ti^{3+}, нормальные потенциалы которых меньше, чем системы NO'_3/HNO_2 [14]. Существует также экспериментальное доказательство возможности восстановления азотной кислоты до азотистой двувалентными ионами железа [15].

Если продукты коррозии, вернее входящие в их состав некоторые катионы, могут восстановить нитрат-ионы до азотистой кислоты, являющейся автокатализатором восстановления азотной кислоты [5, 8, 9], то тогда на активированных сталях, по-существу, идет катодный процесс восстановления азотной кислоты, аналогичный процессу на платиновом катоде в разбавленных растворах азотной кислоты с добавками азотистой. Азотистая кислота действительно участвует в протекании катодного процесса на активированных нержавеющих сталях. Так, добавление к 3%-ной азотной кислоте 10 *г* на литр мочевины, разрушающей HNO_2 [16], увеличивает перенапряжение катодной реакции на стали 1Х18Н11Б на 0,015 V при $i = 0{,}01$ А/*см*^{2} и уменьшает диффузионный порог катодного процесса. Следовательно, можно считать, что катодный процесс на активированных нержавеющих сталях в полностью диссоциированных растворах азотной кислоты является процессом восстановления ионов нитрата до азотистой кислоты, автокатализируемым азотистой кислотой, образующейся при взаимодействии продуктов коррозии, в основном F^{2+} и Cr^{2+} с ионами нитрата и водорода.

В общем виде катодный процесс восстановления нитрат-ионов на активированных нержавеющих сталях может быть представлен схематически рядом уравнений:

$$2\cdot(2Me^{2+}+NO_3'+3H^+ \rightarrow HNO_2+2Me^{3+}+H_2O), \quad (1)$$

$$HNO_2+H^++NO_3' \rightarrow 2NO_2+H_2O, \quad (2)$$

$$2\cdot(NO_2+H^++e^- \rightarrow HNO_2). \quad (3)$$

При наличии избытка HNO_2, образующейся по реакциям (1) и (3), потребляемой реакцией (2), азотистая кислота при установившейся скорости катодного процесса может разлагаться по уравнению:

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3+2NO+H_2O. \quad (4)$$

Тогда суммарное уравнение катодного процесса на активированных нержавеющих сталях представится в виде

$$2Me^{2+}+NO'_3+4H^++e^- \rightarrow 2Me^{3+}+NO+2H_2O. \quad (5)$$

Расчет показывает, что нормальный потенциал реакции (5) для случая катодного процесса на активном железе равен +1,35 V; в случае активного хрома нормальный потенциал является еще более положительным. Следует оговориться, что уравнение (5) только в первом приближении описывает катодный процесс на активных металлах типа железа и его сплавов в полностью диссоциированных растворах азотной кислоты. Выраженные уравнениями (1) — (4) ступени рассматриваемого процесса катодного восстановления нитрат-ионов до азотистой кислоты на активном стальном электроде отражают его принципиальную сущность и отличие от аналогичного катодного процесса на инертном платиновом электроде. Необходимым условием протекания процесса восстановления нитрат-ионов до азотистой кислоты, как на стальном, так и на платиновом катодах, является участие в нем азотистой кислоты в качестве автокатализатора. В то время, как в полностью диссоциированных растворах азотной кислоты на платиновом катоде процесс восстановления нитрат-ионов до азотистой кислоты может идти только при добавлении извне азотистой кислоты, в случае стального катода его саморастворение обеспечивает образование азотистой кислоты за счет взаимодействия продуктов коррозии (Fe^{2+}, Cr^{2+}) с ионами нитрата и водорода.

Отсутствие влияния перемешивания раствора на перенапряжение процесса позволяет предполагать, что стадией, лимитирующей скорость катодного восстановления нитрат-ионов до HNO_2 на сталях, как и платине, является электродная реакция (2). Величина диффузионного порога катодной реакции восстановления нитрат-ионов до азотистой кислоты в растворе азотной кислоты заданной концентрации на платиновом и на активированном нержавеющем катодах определяется концентрацией азотистой кислоты в слое раствора, непосредственно примыкающем к электроду — в диффузионном слое. Концентрацией HNO_2 лимитируется скорость гетерогенной реакции (2), которая образует катодный деполяризатор NO_2. В случае нержавеющего катода в полностью диссоциированных растворах азотной кислоты концентрация HNO_2 в диффузионном слое определяется, главным образом скоростью реакции (1), которая в свою очередь зависит от состава нержавеющего катода и скорости его саморастворения. Поэтому перемешивание кислоты, ведущее к росту скорости саморастворения стального катода [2], а следовательно и абсолютной концентрации ионов типа Fe^{2+} и Cr^{2+} в продуктах коррозии, увеличивает диффузионный порог, так как скорость образования азотистой кислоты по реакции (1) на стальном катоде, очевидно больше, чем скорость ее удаления от электрода за счет перемешивания раствора. В слу-

чае инертного платинового катода перемешивание кислоты ведет только к удалению азотистой кислоты и, следовательно, к уменьшению предельного катодного тока.

Особенностью катодного восстановления азотной кислоты до азотистой является то, что этот процесс и процесс катодного выделения водорода являются взаимно конкурирующими, как это было показано для платинового катода [5]. Отмеченное ранее [2] нарушение воспроизводимости анодной и катодной поляризационных кривых на нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты при потенциалах отрицательнее φ_H, и отмечавшиеся при этом эффекты, очевидно, являлись следствием проявления взаимной конкуренции этих двух катодных процессов — процесса восстановления азотной кислоты, прогресс которого определяется накоплением азотистой кислоты, и процесса разряда ионов водорода, протекание которого со значительными скоростями связано с выделением пузырьков водорода, удаляющих азотистую кислоту от поверхности электрода. Отмечавшееся облагораживание потенциала сталей во времени при поддержании постоянной плотности внешнего катодного тока является следствием накопления азотистой кислоты, которая, как известно [5], уменьшает поляризацию катодов в системе HNO_3/HNO_2.

Рассмотрим катодные процессы на нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты концентраций выше 20%. Присутствие в этих растворах гомеополярных молекул налагает некоторые особенности на ход катодных поляризационных кривых. Из сравнения катодных поляризационных кривых для платины [5] и пассивной нержавеющей стали в растворах азотной кислоты (см. фиг. 1) следует, что на платине перенапряжение катодного процесса ниже, чем на пассивной стали. Так, в 40%-ной HNO_3 при $i=0{,}01$ А/*см*² потенциал платины равен +1,01 V, а пассивной стали 1Х18Н11Б равен +0,33 V. Большее перенапряжение катодного процесса на пассивной нержавеющей стали по сравнению с платиной следует отнести за счет различия свойств поверхности платины и стали. Очевидно, на пассивной нержавеющей стали наряду с процессом восстановления гомеополярных молекул азотной кислоты до азотистой идет восстановление ионов Me^{3+} до ионов Me^{2+}, которые, реагируя с азотной кислотой по уравнению (1), дополнительно увеличивают концентрацию HNO_2 в диффузионном слое. Ионы Me^{3+} около поверхности стали имеются за счет растворения ее из пассивного состояния [13]. Вследствие этого следует ожидать, что предельный ток восстановления азотной кислоты на нержавеющей стали должен быть больше, чем на платине. Действительно, в 29%-ной азотной кислоте на платине плотность предельного тока равна 0,01 А/*см*² [17] и является в четыре раза меньшей, чем на пассивной стали 1Х18Н11Б при потенциале активирования (см. фиг. 2, кривая 8), хотя скорость катодного процесса при φ_a не является предельной. В обоих случаях катодные кривые снимались в условиях естественной конвекции при 20°.

При потенциалах активирования в растворах азотной кислоты, содержащих гомеополярные молекулы, очевидно, так же как и в более разбавленных растворах, происходит катодное восстановление фазовой пассивирующей пленки. Иной характер зависимости потенциала активирования от pH: $\varphi_a= -0{,}46-1{,}07$ pH, чем в полностью диссоциированных растворах: $\varphi_a=0{,}026-0{,}095$ pH свидетельствует о том, что при наличии в растворах гомеополярных молекул азотной кислоты восстановление пассивирующей пленки на нержавеющих сталях идет иначе, чем в их отсутствие.

Наличие в растворах азотной кислоты гомеополярных молекул оказывает характерное влияние на участки катодных поляризационных кривых, относящиеся к активному состоянию стали. Из фиг. 1 видно, что на кривых *7, 8, 9* и *10* в области потенциалов отрицательнее φ_a имеются предельные диффузионные токи, величина которых в зависимости от кон-

центрации азотной кислоты изменяется, проходя через максимум. На основании имеющегося экспериментального материала не представляется возможным остановиться сейчас на причинах появления этого предельного тока и влияния на его величину концентрации кислоты. Очевидно, наличие предельного тока связано здесь с изменением состояния поверхности — с началом растворения стали из активного состояния.

Природа катодных процессов на активированных нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты, содержащих гомеополярные молекулы, и в полностью диссоциированных растворах азотной кислоты аналогична. На активированных сталях идет катодный процесс восстановления азотной кислоты до азотистой, автокатализируемый азотистой кислотой. При наличии в растворе гомеополярных молекул азотной кислоты азотистая кислота образуется как за счет восстановления гомеополярных молекул, так и за счет взаимодействия ионов нитрата и водорода с продуктами коррозии по уравнению (1).

ВЫВОДЫ

На нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты протекает катодный процесс восстановления азотной кислоты до азотистой, автокатализируемый азотистой кислотой. Азотистая кислота образуется в полностью диссоциированных растворах при взаимодействии ионов нитрата и водорода с продуктами коррозии (Fe^{2+}, Cr^{2+}), в растворах, содержащих гомеополярные молекулы азотистой кислоты, также и за счет их восстановления. Процесс катодного выделения водорода на активных сталях отмечается в области более отрицательных потенциалов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, М. М. Куртепов и Е. Н. Миролюбов, Ж. физ. химии **32**, 904 (1958).
2. Е. Н. Миролюбов, М. М. Куртепов и Н. Д. Томашов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, № 6.
3. С. Минц, Бюллетень Польской Академии наук, отд. 3, т. I, № 7, 333 (1953).
4. А. И. Глухова, Диссертация, М., 1954.
5. J. T. Ellingham, J. Chem. Soc. **1932**, 1565.
6. T. G. Owe Berg, Z. anorgan. und allgem. Chem. **265**, 333 (1951).
7. И. Окнин, Ж. прикл. химии **24**, 167 (1951).
8. U. R. Evans, Trans. Faraday Soc. **40**, 120 (1944).
9. K. J. Vetter, Z. phys. Chem. **194**, 199 (1950).
10. И. Окнин, Ж. прикл. химии **24**, 61 (1951).
11. И. Окнин, Ж. прикл. химии **27**, 873 (1954).
12. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
13. Theo Heumann, Passivierende Filme und Deckschichtan, Berlin, 1956, стр. 256.
14. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциал в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
15. K. J. Vetter, H. J. Booss, Z. Elektrochem. **56**, 16 (1952).
16. Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., Auflag. N 2, N 4 (1934).
17. M. Prazák, V. Prazák, Сб. Чехословацких химических работ, № 3, 21, 564 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Е. Н. МИРОЛЮБОВ, М. М. КУРТЕПОВ и Н. Д. ТОМАШОВ

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СТАЛЕЙ

Известно, что состав нержавеющих сталей оказывает существенное влияние на их коррозионное поведение в агрессивных средах. Коррозионное и электрохимическое поведение нержавеющих сталей в зависимости от их состава неоднократно изучалось различными методами [1—6]. Однако механизм влияния легирующих элементов на коррозионную стойкость нержавеющих сталей в азотнокислых средах, в которых они широко используются в качестве конструкционного материала, до настоящего времени не совсем ясен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе приводятся предварительные результаты исследования влияния состава нержавеющих сталей на их коррозионное и электрохимическое поведение в растворе азотной кислоты в условиях нарушения пассивного состояния. Состав изученных сталей приведен в табл. 1. Стали исследовались в отожженном состоянии. Для каждого материала получались зависимости скорость коррозии — потенциал и катодные поляризационные кривые [7] в 3%-ной HNO_3 при 20°. Отметим, что из зависимости скорость коррозии — потенциал можно установить анодную поляризуемость в активном состоянии ($\mathrm{tg}\,\beta$), величины потен-

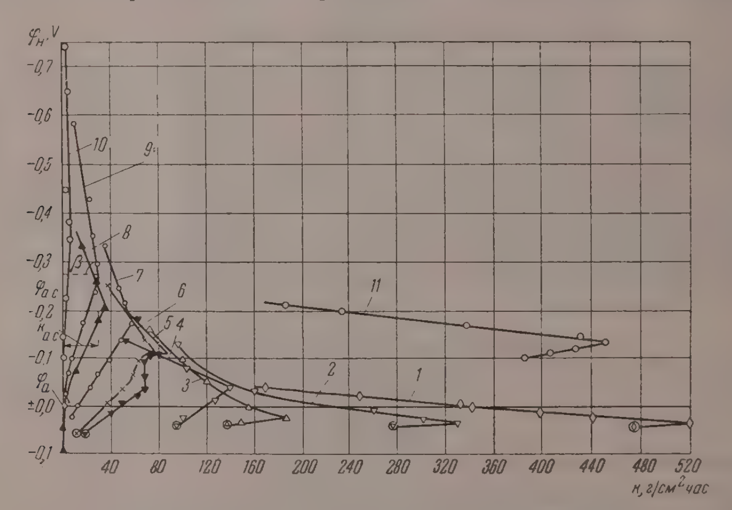
Таблица 1

Химический состав исследованных материалов

Марка	Состав в %							Другие элементы	Содержание хрома в твердом растворе в вес. %
	C	P	S	Mn	Si	Cr	Ni		
1X13	0,09	0,024	0,017	0,40	0,31	12,77	0,21	—	11,8
1X17	0,11	—	—	0,61	0,65	16,33	0,41	—	15,7
1X28	0,08	—	—	0,40	0,25	26,83	0,35	—	26,2
2X13	0,20	0,025	0,023	0,33	0,34	12,70	0,29	—	10,5
X313	0,31	0,027	0,012	0,29	0,28	12,67	0,25	—	9,2
1X17H2	0,14	0,018	0,012	0,41	0,32	17,1	2,0	—	—
1X18H9	0,07	0,03	0,019	1,28	0,44	17,33	9,2	—	—
1X18H9T	0,09	0,037	0,011	0,91	0,68	16,63	10,97	0,87 Ti	—
1X18H11Б	—	0,024	0,011	1,05	0,64	18,05	11,85	1,05 Nb	—
1X18H12M3T	0,075	0,025	0,008	1,01	0,62	16,28	13,73	3,74 Mo 0,34 Ti	
Сплавы системы хром—железо	0,040	0,025	0,02	Сл.	—	1,80	—	—	1,75
	0,035	0,02	0,02	Сл.	0,011	3,72	—	—	3,67
	0,030	0,015	0,015	Сл.	—	5,72	—	—	5,7
	0,025	0,02	0,01	—	0,015	6,76	—	—	6,75
	0,015	0,02	0,02	—	—	14,0	—	—	13,85
Железо	Спектрально чистое								
Хром	Электролитический								

циалов активирования (φ_a) и активного состояния ($\varphi_{a \cdot c}$), которые четко определяют коррозионное поведение сталей в условиях нарушения их пассивного состояния. Указанные параметры (tg β, φ_a, $\varphi_{a \cdot c}$) характеризуют соответственно легкость ионизации сплава из активного состояния, нижнюю границу устойчивости пассивного состояния и границу начала пассивирующей адсорбции на стали [7]. Отметим также, что потенциалы, при которых наблюдается саморастворение нержавеющих сталей в растворах азотной кислоты, определяются кинетикой катодного процесса восстановления азотной кислоты до азотистой, автокатализируемого азотистой кислотой. Азотистая кислота в 3%-ной азотной кислоте, являющейся полностью диссоциированной, может образовываться за счет восстановления нитрат-ионов продуктами саморастворения стали, например ионами Fe^{2+} и Cr^{2+} [8].

Поведение сплавов системы железо-хром. Рассмотрение коррозионного и электрохимического поведения сплавов железа с различным содержанием хрома представляет особый интерес. Хром является основным легирующим элементом, присутствие которого в количестве ~14% делает сплавы железа с хромом нержавеющими. Имевшиеся в нашем распоряжении сплавы железа с хромом различались друг от друга не только по содержанию хрома, но также по содержанию углерода. Поэтому при оценке влияния хрома мы исходили из его содержания в твердом растворе, т. е. не связанного в карбиды. Перерасчет содержания хрома в сплаве на содержание его в твердом растворе проводился таким же образом, как и в работе [9].



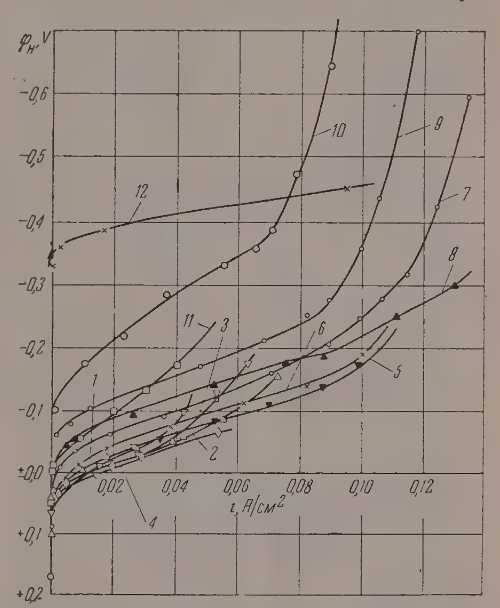
Фиг. 1. Зависимость скорости коррозии сплавов железа с различным содержанием хрома от потенциала в 3%-ном растворе азотной кислоты при 20°:

1—1,75%; *2*—3,67%; *3*—5,7%; *4*—6,75%; *5*—9,2%; *6*—10,5%; *7*—11,8%; *8*—13,85%; *9*—15,7%; *10*—26,2%; *11* — железо;

На фиг. 1 представлены зависимости скорость коррозии — потенциал, являющиеся, по существу, анодными кривыми, и на фиг. 2 — катодные поляризационные кривые для изучаемых сплавов, а также железа и хрома. Зависимость скорость коррозии — потенциал для хрома, коррозионностойкого при всех изучаемых потенциалах, на фиг. 1 сливается с осью ординат. На фиг. 3 представлены полученные из анодных и катодных поляризационных кривых величины потенциалов активирования (φ_a) и активного состояния ($\varphi_{a \cdot c}$), анодной поляризу-

мости (tgβ) и максимальной скорости коррозии сплавов ($k_{а\cdot с}$) в активном состоянии, доли активной поверхности (α) при стационарном потенциале, а также перенапряжения катодного процесса (η) в зависимости от содержания хрома в твердом растворе.

Из фиг. 1,2 следует, что даже минимальные добавки хрома оказывают специфическое влияние на коррозионное и электрохимическое поведение сплавов в растворе азотной кислоты. Легирование железа уже 1,75% хрома приводит к смещению анодной и катодной поляризационных кривых более, чем на 100 mV в область положительных значений потенциалов. При этом потенциал сплава во времени облагораживается. В случае чистого железа, наоборот, наблюдается разблагораживание потенциала во времени.



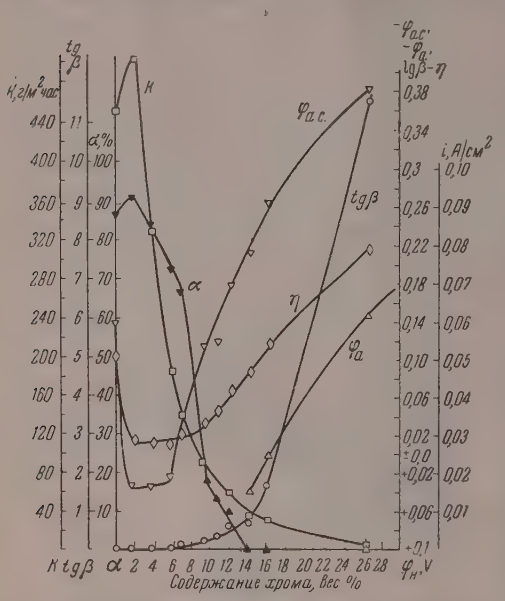
Фиг. 2. Катодные поляризационные кривые в 3%-ной азотной кислоте при 20° сплавов железо — хром с различным содержанием хрома:

1—1,75%; 2—3,67%; 3—5,7%; 4—6,75%; 5—9,2%; 6—10,5%, 7—11,8%; 8—13,85%; 9—15,7%. 10—26,2%; 11 — железо; 12 — хром

Разблагораживание потенциала железа в 3%-ной азотной кислоте во времени является следствием возможности протекания в этом растворе наряду с восстановлением нитрат-ионов до NO_2 и катодного процесса выделения водорода. Разблагораживание потенциала во времени является характерным для случая растворения железа с выделением водорода [10]. При введении в железо 1,75% хрома уже не наблюдается разблагораживания потенциала во времени, так как происходящий при этом сдвиг потенциала в сторону положительных значений делает, очевидно, термодинамически невозможным протекание процесса выделения водорода.

Зависимости скорость коррозии — потенциал сплавов с содержанием хрома ниже 14% и выше этого количества имеют одинаковый характер: и те и другие могут быть полностью активированы и могут катодно защищаться. Только сплавы с содержанием хрома выше 14% при стационарном потенциале являются пассивными, ниже этого количества — частично запассивированными. Причем доля активной поверхности тем меньше, чем выше содержание хрома в сплаве (кривая α на фиг. 3). Стационарным потенциалом мы называем среднее значение потенциала сплава за время опыта в отсутствие катодной поляризации. Из фиг. 3 видно, что увеличение содержания хрома в твердом растворе ведет к сдвигу потенциала активирования ($\varphi_а$) в сторону отрицательных значений, как это имеет место в случае растворов серной кислоты . Потенциалы активного состояния ($\varphi_{а\cdot с}$) сплавов с содержанием хрома до 6% почти не изменяются, выше 6% они разблагораживаются. С ростом содержания хрома в твердом растворе анодная поляризуемость (tg β) увеличивается, а максимальная скорость растворения в активном состоянии ($k_{а\cdot с}$) уменьшается. Максимальной скоростью коррозии в активном состоянии мы называем скорость коррозии при потенциале

активного состояния. Зависимости максимальной скорости коррозии и анодной поляризуемости от содержания хрома имеют экспоненциальный характер. Максимальная скорость растворения из активного состояния сплавов с содержанием хрома примерно до 7% может быть представлена в виде: $\lg k_{a \cdot c} = 3 - 0{,}167\ c$, с содержанием хрома выше 7% $\lg k_{a \cdot c} = 2{,}67 - 0{,}069\ c$, где c — содержание хрома в твердом растворе в атомных процентах.



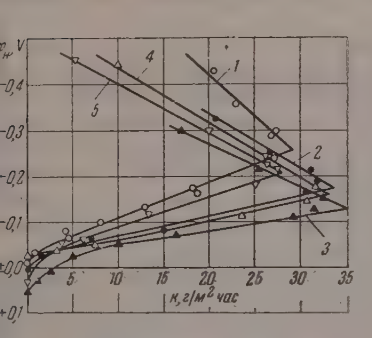
Фиг. 3. Влияние содержания хрома в твердом растворе железо — хром на величины потенциалов активирования (φ_a) и активного состояния ($\varphi_{a \cdot c}$), долю активной поверхности (α) при стационарном потенциале, анодную поляризуемость ($\operatorname{tg}\beta$), максимальную скорость коррозии ($k_{a \cdot c}$) в активном состоянии и перенапряжение катодного процесса (η) при $i = 0{,}02$ А/см² в 3%-ном растворе азотной кислоты при 20°

Таким образом, особенности зависимостей скорости саморастворения от потенциала для сплавов с разным содержанием хрома позволяют установить механизм легирования железа хромом. Роль хрома в сплавах Fe + Cr сводится к расширению области потенциалов, в которой сплавы являются пассивными (φ_a — смещается к отрицательным значениям), к облегчению процесса пассивирования сплавов (уменьшает долю активной поверхности и потенциал активного состояния), а также к затруднению процесса растворения сплава из активного состояния (растет $\operatorname{tg}\beta$). Причем увеличение содержания в сплавах хрома ведет к постепенному росту коррозионной стойкости сплавов в активном состоянии. Как и следовало ожидать, границ устойчивости твердых растворов железо — хром при растворении их из активного состояния не обнаруживается. Существование этих границ на сплавах железо — хром [9, 11] связано с самопассивированием определенных плоскостей кристаллической решетки [12]. В наших опытах (при катодной поляризации) самопассивирование исключается.

В растворах азотной кислоты в отличие от растворов серной кислоты изменение содержания хрома в сплавах значительно влияет на кинетику катодного процесса (фиг. 2). Из рассмотрения катодных поляризационных кривых следует, что легирование железа хромом сначала уменьшает, при содержании от 2 до 6% хрома почти не изменяет, выше 6% увеличивает перенапряжение катодного процесса (η) (фиг. 3). Учитывая кинетику катодного процесса, уменьшение скорости саморастворения сплавов железо — хром в растворе азотной кислоты при росте в них содержания хрома (фиг. 1) следует объяснять совокупным влиянием хрома как на торможение растворения из активного состояния и облегчение процесса пассивирования сплава, так и на рост перенапряжения катодного процесса восстановления азотной кислоты.

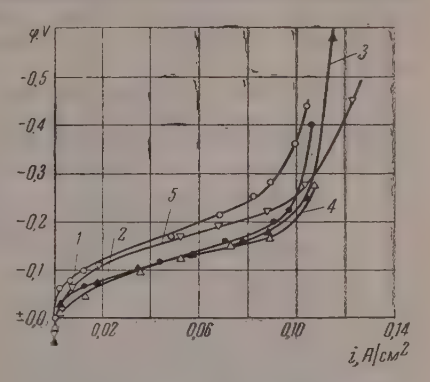
Влияние содержания никеля на коррозионное и электрохимическое поведение нержавеющих сталей в растворе азотной кислоты может быть рассмотрено на примере сталей 1Х17, 1Х17Н2 и 1Х18Н9, почти не

личающихся по содержанию в них хрома. На фиг. 4 и 5 приведены нодные и катодные поляризационные кривые для этих сталей, а также ля сталей 1Х18Н9Т и 1Х18Н12М3Т, а в табл. 2 — величины некоторых араметров, характеризующих коррозионное и электрохимическое по-



иг. 4. Зависимость скорости корро- ии нержавеющих сталей от потен- циала в 3%-ной азотной кислоте:

–1Х17; 2—1Х17Н2; 3 — 1Х18Н9 4—1Х18Н9Т; 5 — 1Х18Н12М3Т



Фиг. 5. Катодные поляризационные кривые в 3%-ной азотной кислоте при 20° нержавеющих сталей:

1 — 1Х17; 2 — 1Х17Н2; 3 — 1Х18Н9; 4 — 1Х18Н9Т; 5 — 1Х18Н12М3Т

едение металлов и сплавов в условиях нарушения их пассивного со- тояния. Из табл. 2 следует, что с увеличением содержания никеля в талях растет доля активной поверхности (при потенциале φ = —0,1 V); отенциалы активирования и активного состояния облагораживаются,

Таблица 2

Коррозионное и электрохимическое поведение нержавеющих сталей в 3%-ной азотной кислоте

Марка	Содержание элементов в %	α в %	tg β	φ_a в V	$\varphi_{a\cdot c}$ в V	$k_{a\cdot c}$ в г/м²·час	φ в V при i_k = 0,02 А/см²
Х17	Ni = 0,41	31	0,020	+0,00	—0,26	29	—0,12
Х17Н2	Ni = 2,0	54	0,0124	+0,005	—0,17	33,5	—0,08
Х18Н9	Ni = 9,2	77	0,010	+0,05	—0,13	35	—0,08
Х18Н9Т	Ti = 0,87	59	0,0118	—0,020	—0,16	33	—0,07
Х18Н12М3Т	Ti = 0,34 Mo = 3,74	43	0,012	+0,035	—0,205	28	—0,11

меньшается анодная поляризуемость и увеличивается максимальная корость коррозии стали в активном состоянии. Увеличение содержания икеля снижает перенапряжение катодного процесса. Из приведенных езультатов видим, что введение в нержавеющие стали никеля оказы- ает на их коррозионное и электрохимическое поведение в растворе зотной кислоты при катодной поляризации влияние, обратное влиянию рома. Легирование сталей никелем ведет к сужению области устойчи- ого пассивного состояния, к затруднению процессов их пассивирова- ия, к облегчению растворения сталей из активного состояния. Так как тали содержат примерно одинаковое количество хрома и мало разли- аются по содержанию примесей (Mn, Si, P, S), можно расценивать тмеченные особенности легирования никелем как следствие замены в тали атомов железа атомами никеля. Сравнивая анодные и катодные оляризационные кривые для сталей 1Х18Н9, 1Х18Н9Т и 1Х18Н12М3Т кривые *3, 4* и *5* на фиг. 4 и 5), можно сделать некоторые замечания

о роли титана и молибдена в коррозионном поведении нержавеющих сталей в азотнокислых растворах.

Легирование стали 1Х18Н9 титаном (кривые *3* и *4* на рис. 4 и 5) приводит к изменению параметров в тех же направлениях (табл. 2) как это имело место в случае добавок хрома. Исключение составляет небольшое уменьшение перенапряжения катодной реакции при добавке титана.

Из сравнения поведения сталей 1Х18Н9Т и 1Х18Н12М3Т (табл. 2) следует, что легирование стали молибденом, подавляя действие избыточного никеля, уменьшает долю активной поверхности, сдвигает потенциал активного состояния в сторону отрицательных значений, увеличивает анодную поляризуемость, уменьшает скорость коррозии в активном состоянии и увеличивает перенапряжение катодного процесса Следовательно, можно считать, что введение в сталь молибдена оказывает на ее коррозионное и электрохимическое поведение в растворе азотной кислоты влияние, аналогичное влиянию хрома.

В заключение обратим внимание на то, что предельные катодные токи на нержавеющих сталях и сплавах зависят от их состава (фиг. 2, 5). Этот парадоксальный, на первый взгляд, факт находит объяснение при учете природы катодного процесса [8]. Величина предельного катодного тока восстановления азотной кислоты зависит от концентрации азотистой кислоты в диффузионном слое. Концентрация же HNO_2 в диффузионном слое определяется главным образом скоростью восстановления нитрат-ионов до азотистой кислоты продуктами саморастворения сплава и, следовательно, зависит от скорости саморастворения сплава и качественного состава продуктов коррозии.

ВЫВОДЫ

1. В работе изучено влияние содержания хрома и никеля в нержавеющих сталях на их коррозионное и электрохимическое поведение в условиях нарушения пассивного состояния в растворе азотной кислоты.

2. Уменьшение скорости саморастворения сплавов железо — хром при росте в них содержания хрома обусловлено совокупным влиянием хрома как на торможение растворения из активного состояния и облегчение процесса пассивирования сплава, так и на рост перенапряжения катодного процесса восстановления азотной кислоты.

3. Введение в нержавеющие стали никеля оказывает на их коррозионное и электрохимическое поведение в растворе азотной кислоты влияние, обратное влиянию хрома.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Uhlig, F. Wudcite, J. Phys. Chem. 57, 280 (1953).
2. H. J. Rocha, G. Lennart, Archiv Eisenhüttenwesen 26, 117 (1955).
3. R. Oliver, International Committee of Electrochemical therm. and kinetik, Sixth Meeting, London, 1955, стр. 314.
4. C. Edeleanu, J. iron and Steel institute 188, 122 (1958).
5. Е. В. Зотова, Сталь, № 6, 550 (1958).
6. Г. М. Флорианович, Я. М. Колотыркин и Н. К. Смирнова, Докл. АН СССР 120, 845 (1958).
7. Е. Н. Миролюбов, М. М. Куртепов и Н. Д. Томашов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, № 6.
8. Е. Н. Миролюбов, М. М. Куртепов и Н. Д. Томашов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1184.
9. А. И. Шултин, Тр. 2-й конференции по коррозии металлов, т. I, 1940, стр. 201.
10. Л. Н. Антропов, Успехи химии 25, 1043 (1956).
11. К. Кюттнер, Сб. переводных статей под редакцией С. А. Погодина, ОНТИ, Металлургиздат, 1934.
12. G. Tammann, Z. anorgan. und allgem. Chem. 169, 151 (1928).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИЙ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Л. А. ЛОВАЧЕВ

ТЕОРИЯ ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

СООБЩЕНИЕ 2. ДВА АКТИВНЫХ ЦЕНТРА С РАЗЛИЧНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ДИФФУЗИИ

В предыдущей статье [1] были получены соотношения для определения скорости распространения пламени в системе с двумя активными центрами при одинаковых коэффициентах их диффузии. Эта задача для двух активных центров при одинаковых коэффициентах диффузии была решена путем сведения ее к задаче с упрощенной схемой цепной реакции и активным центром одного вида, рассмотренной в первой статье [2], посвященной теории цепочечно-теплового распространения ламинарного пламени в гомогенной газовой смеси. В ряде работ были рассмотрены: зависимости скорости распространения пламени от давления и температуры [3, 4, 1], влияние теплопроводности горючей смеси и коэффициентов диффузии активных центров на скорость распространения пламени [5, 4] и роль разветвления и обрыва цепей в цепных реакциях с относительно малыми скоростями разветвляющих процессов [4].

В настоящей статье выводятся соотношения, по которым могут быть рассчитаны скорость распространения пламени и распределения концентраций активных центров в зависимости от изменения температуры для неразветвленной реакционной схемы, включающей два вида активных центров с различными коэффициентами их диффузии.

Схема реакции и система уравнений. Схема реакции, в которой A и $Б$ представляют исходные вещества, C — конечный продукт реакции и P_1 и P_2 — активные центры, принимается в следующем виде:

$$M + A \to 2P_1 + M, \qquad \Phi_1 = h_{R_1} R_1 (T'); \tag{1}$$

$$M + Б \to 2P_2 + M, \qquad \Phi_2 = h_{R_2} R_2 (T'); \tag{1'}$$

$$P_1 + Б \to C + P_2, \qquad Q_1 n_1 = h_1 F_1 n_1 = h_1 K_1 (T')\, n_Б n_1; \tag{2}$$

$$P_2 + A \to C + P_1, \qquad Q_2 n_2 = h_2 F_2 n_2 = h_2 K_2 (T')\, n_A n_2; \tag{3}$$

$$P_2 + C \to Б + P_1, \qquad Q_3 n_2 = h_3 F_3 n_2 = h_3 K_3 (T')\, n_C n_2; \tag{2'}$$

$$P_1 + C \to A + P_2, \qquad Q_4 n_1 = h_4 F_4 n_1 = h_4 K_4 (T')\, n_C n_1; \tag{3'}$$

$$2P_1 + M \to A + M, \qquad X_1 n_1^2 = h_{W_1} W_1 (T')\, n_1^2; \tag{4}$$

$$2P_2 + M \to Б + M, \qquad X_2 n_2^2 = h_{W_2} W_2 (T')\, n_2^2. \tag{4'}$$

Справа записаны выражения для скоростей выделения (или поглощения) тепла. Здесь h_i — тепловой эффект реакции в *кал/М*; n_1 и n_2 — концентрации активных центров P_1 и P_2 в *М/г* смеси; n_A, $n_Б$ и n_C — концентрации веществ A, $Б$ и C в *М/г* смеси; K_i и W_i — константы скоростей реакций $г^2/см^3 \cdot М \cdot сек$; R_i — скорость зарождения цепей $М/см^3 \cdot сек$; T' — температура в °К. Принято, что коэффициенты диффузии исходных веществ D_A и $D_Б$ и продукта реакци D_C равны коэффициенту температуропроводности ($\lambda =$

$= c\rho D_A = c\rho D_Б = c\rho D_C$), и поэтому скорости зарождения цепей (1) и (1′), а также выражения для F_i записаны как функции только температуры.

Система уравнений, описывающих процесс стационарного распространения ламинарного плоского пламени, для приведенной схемы реакции и принятых условий сводится к трем уравнениям

$$\lambda p \frac{dp}{dT} - Bcp + Q_1 n_1 + Q_2 n_2 + Q_3 n_2 + Q_4 n_1 + \Sigma X_i n_i^2 + \Phi = 0, \qquad (5)$$

$$D_1 \frac{d^2 n_1}{dx^2} - B \frac{dn_1}{dx} + F_2 n_2 + F_3 n_2 - F_1 n_1 - F_4 n_1 + R_1 - W_1 n_1^2 = 0, \qquad (6)$$

$$D_2 \frac{d^2 n_2}{dx^2} - B \frac{dn_2}{dx} + F_1 n_1 + F_4 n_1 - F_2 n_2 - F_3 n_2 + R_2 - W_2 n_2^2 = 0, \qquad (7)$$

где $B = u\rho$, $D_1 = \rho D_{P_1}$, $D_2 = \rho D_{P_2}$, $T = T' - T_0'$, $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$, $\Sigma X_i n_i^2 = X_1 n_1^2 + X_2 n_2^2$ и $p = \frac{dT}{dx}$; x — координата на оси нормальной поверхности пламени в *см*; u — скорость потока, направленного вдоль оси x в *см/сек*; ρ — плотность в *г/см*^{3}; λ — теплопроводность в *кал/см·сек·град*; c — теплоемкость при постоянном давлении в *кал/г·град*; D_{P_1} и D_{P_2} — коэффициенты диффузии активных центров P_1 и P_2 в *см*^{2}*/сек*.

Индекс „0" будет относиться к начальному состоянию свежей смеси ($T' = T_0'$), индекс „г" — к состоянию при температуре горения ($T' = T_г'$), а индекс „m" — к состоянию, отвечающему максимальному значению градиента температуры ($T' = T_m'$).

Сумма функций скоростей выделения тепла в (5) и суммы функций, скоростей реакций в (6) и в (7) равны нулю при $T' = T_0'$ и $T' = T_г'$. Граничные условия к уравнениям (5), (6) и (7):

$$T' = T_0',\ n_1 = n_{10},\ n_2 = n_{20},\ \frac{dT}{dx} = \frac{dn_1}{dx} = \frac{dn_2}{dx} = 0; \qquad (8)$$

$$T' = T_г',\ n_1 = n_{1г},\ n_2 = n_{2г}\ \ \frac{dT}{dx} = \frac{dn_1}{dx} = \frac{dn_2}{dx} = 0. \qquad (9)$$

Подобные условия отвечают пламени без тепловых потерь в окружающую среду и принимались при предыдущем рассмотрении [1, 2].

Определение скорости распространения пламени. Учет скоростей квадратичного обрыва цепей, значительно осложняя конечные результаты, не приводит к заметному изменению величины теоретической скорости распространения пламени [4]. Поэтому сначала будет принято, что $W_1 = W_2 = 0$. В дальнейшем будет показано, как вычислять скорость распространения пламени с учетом скоростей квадратичного обрыва цепей, используя приближенные соотношения, полученные в [4].

Метод решения поставленной задачи, основанной на представлении решений уравнений типа (6) и (7) с условиями (8) и (9) в виде полиномов второй степени, был подробно рассмотрен и обоснован в [2]. Согласно [2] и на основании (5), (6) и (7) концентрации активных центров при температуре $T = T_m$, отвечающей максимальному значению градиента температуры $p = p_m$, могут быть записаны в следующем виде:

$$n_{1m} = t_1 + (R_{1m} + G_{2m} n_{2m} - G_{1m} n_{1m} - Bl_1 p_m) N_1, \qquad (10)$$

$$n_{2m} = t_2 + (R_{2m} + G_{1m} n_{1m} - G_{2m} n_{2m} - Bl_2 p_m) N_2, \qquad (11)$$

где $l_1 = \frac{n_{1г} - n_{10}}{T_г}$, $\qquad l_2 = \frac{n_{2г} - n_{20}}{T_г}$,

$$N_1 = \frac{r}{2D_{1m}p_m^2}, \quad N_2 = \frac{r}{2D_{2m}p_m^2},$$

$$t_1 = n_{10} + l_1 T_m, \quad t_2 = n_{20} + l_2 T_m,$$

$$r = T_m (T_г - T_m), \quad G_1 = F_1 + F_4,$$

$$G_2 = F_2 + F_3 \text{ и } T_m = 0{,}5 T_г.$$

Решая (10) и (11), найдем после преобразований

$$n_{1m} = \frac{t_1 + (R_{1m} - Bl_1 p_m) N_1 + [(t_1 N_2 + t_2 N_1) + (R_m - Blp_m) N_1 N_2] G_{2m}}{1 + G_{1m} N_1 + G_{2m} N_2}, \quad (12)$$

$$n_{2m} = \frac{t_2 + (R_{2m} - Bl_2 p_m) N_2 + [(t_1 N_2 + t_2 N_1) + (R_m - Blp_m) N_1 N_2] G_{1m}}{1 + G_{1m} N_1 + G_{2m} N_2}, \quad (13)$$

где $l = l_1 + l_2$ и $R = R_1 + R_2$.

Подставляя (12) и (13) в (5) и учитывая, что при $T = T_m$ $p = p_m$ и $(dp/dT)_m = 0$, а также используя полученное ранее соотношение $B = \eta p_* = \eta p_m$ [2], в котором $\eta = 4\lambda_0 / cT_m$, получим, вводя обозначения к (10) и (11):

$$A_1 p_*^6 + A_2 p_*^4 + A_3 p_*^2 + A_4 = 0, \quad (14)$$

где $A_1 = 4c\eta D_{1m} D_{2m}$.

$$A_2 = 2c\eta r (G_{1m} D_{2m} + G_{2m} D_{1m}) + 2\eta r (S_{1m} l_1 D_{2m} + S_{2m} l_2 D_{1m}) -$$

$$- 4D_{1m} D_{2m} (S_{1m} t_1 + S_{2m} t_2) - 4D_{1m} D_{2m} \Phi_m,$$

$$A_3 = \eta l (S_{1m} G_{2m} + S_{2m} G_{1m}) r^2 - 2r (t_1 D_{1m} + t_2 D_{2m}) (S_{1m} G_{2m} + S_{2m} G_{1m}) -$$

$$- 2r \Phi_m (G_{1m} D_{2m} + G_{2m} D_{1m}) - 2r (S_{1m} R_{1m} D_{2m} + S_{2m} R_{2m} D_{1m}),$$

$$A_4 = - R_m r^2 (S_{1m} G_{2m} + S_{2m} G_{1m}),$$

$$S_1 = Q_1 + Q_4 = h_1 F_1 + h_4 F_4,$$
$$S_2 = Q_2 + Q_3 = h_2 F_2 + h_3 F_3.$$

Учет скоростей зарождения цепей не оказывает существенного влияния на теоретическое значение скорости распространения пламени, за исключением специальных случаев, когда в горячую смесь добавляются вещества, которые легко разлагаются с образованием активных центров. Поэтому пренебрегая скоростями зарождения цепей, т. е. полагая, что $R_1 = R_2 = R = \Phi = 0$, получим из (14)

$$A_1 p_*^4 + A_2' p_*^2 + A_3' = 0, \quad (15)$$

где A_2' и A_3' — есть A_2 и A_3 при $R_1 = R_2 = \Phi = 0$.

Скорость распространения пламени будет определяться соотношением, которое находится из соотношения $B = \eta p_*$ с учетом обозначений к (5), (6) и (7):

$$u_0 = \frac{1}{\rho_0} \eta p_*, \quad (16)$$

где p_* определяется по уравнению (14) или по приближенному уравнению (15).

По соотношению (16) и уравнению (15) для определения скорости распространения пламени можно получить более простое приближенное соотно-

шение, сходное с теми, которые были выведены в предыдущих работах [1, 2, 5]. Приближенно полагая в (15), что $A_1 \approx 0$, и считая также, что $A_2' \approx 2c\eta r\,(G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m})$, найдем

$$p_*^2 = \frac{(t_1D_{1m} + t_2D_{2m})\,(S_{1m}G_{2m} + S_{2m}G_{1m})}{c\eta\,(G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m})}\left(1 - \frac{2q}{\varkappa}\right), \tag{17}$$

$$\text{где } \frac{2q}{\varkappa} = \frac{2q_1q_2\,(t_1 + t_2)}{(t_1\varkappa_1q_1 + t_2\varkappa_2q_2)},$$

$$\varkappa_1 = \frac{cD_{10}}{\lambda_0}, \quad \varkappa_2 = \frac{cD_{20}}{\lambda_0}, \quad D_{10} = D_{1m}q_1,$$

$$D_{20} = D_{2m}q_2, \quad q_1 = \frac{\mu_0}{\mu_m}\left(\frac{T_0'}{T_m'}\right)^{a_1 - 1}$$

$$\text{при } D_{P1} \sim (T')^{a_1}, \quad q_2 = \frac{\mu_0}{\mu_m}\left(\frac{T_0'}{T_m'}\right)^{a_2 - 1}$$

$$\text{при } D_{P2} \sim (T')^{a_2}, \quad \tau_i = 4D_mq\,\frac{1}{\varkappa T_m}$$

$$\text{и } D_m = \frac{t_1D_{1m} + t_2D_{2m}}{t_1 + t_2}.$$

Подставляя p_* по (17) в (16) и учитывая обозначения к (10) и (11), получим приближенное соотношение для определения скорости распространения пламени

$$u_0 = \varphi\varphi_D\,\frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{(n_{1г}D_{1m} + n_{2г}D_{2m})\,(S_{1m}G_{2m} + S_{2m}G_{1m})}{2cT_г\,(G_{1m} + G_{2m})}}, \tag{18}$$

где

$$\varphi = 2\sqrt{\frac{2q}{\varkappa}\left(1 - \frac{2q}{\varkappa}\right)}, \tag{19}$$

$$\varphi_D = \sqrt{\frac{(n_{1г}D_{1m} + n_{2г}D_{2m})\,(G_{1m} + G_{2m})}{(n_{1г} + n_{2г})\,(G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m})}}. \tag{20}$$

Соотношение (18) можно представить в виде, совпадающем с видом соотношений, полученных в предыдущих работах [1, 2, 5] для более простых случаев, если ввести эффективную суммарную концентрацию активного центра одного типа $n_г$, эффективный коэффициент диффузии D_{Pm} и эффективную величину Q_m. После простых преобразований из (18) и (20) получим

$$u_0 = \varphi\,\frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{n_г\,Q_m\rho_mD_{Pm}}{2cT_г}}, \tag{21}$$

где

$$n_г = (n_{1г} + n_{2г})\,\frac{(n_{1г}D_{1m} + n_{2г}D_{2m})}{(n_{1г} + n_{2г})}\,\frac{(G_{1m} + G_{2m})}{(G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m})} \tag{22}$$

$$D_{Pm} = \frac{n_{1г}D_{P1m} + n_{2г}D_{P2m}}{n_{1г} + n_{2г}}, \tag{23}$$

$$Q_m = \frac{S_{1m}G_{2m} + S_{2m}G_{1m}}{G_{1m} + G_{2m}}. \tag{24}$$

Прежде при рассмотрении пламени разложения [2] механизм последовательной (неразветвленной) цепной реакции представлялся упрощенной схемой с активным центром одного вида. Упрощенная схема вводилась для облегчения решения задачи о распространении пламени в системе, реагирующей по цепному механизму. Соотношения (21)—(24) подтверждают реальность принимавшейся ранее [2, 4] упрощенной схемы цепной реакции и дают возможность определять для этой упрощенной схемы эффективную концентрацию активного центра одного вида при температуре горения (22), эффективный коэффициент диффузии (23) и эффективную константу скорости процесса продолжения цепи, которая в соответствии с (24) равна $2Q_m/cT_г$. Все указанные эффективные значения определяются по данным для реакционной схемы с двумя активными центрами и различными коэффициентами их диффузии.

Соотношения (18) или (21) не учитывают влияния скоростей зарождения и квадратичного обрыва цепей. Используя приближенные соотношения, полученные в [4] и приведенные также в [1], найдем по (21) окончательное соотношение для определения скорости распространения пламени u_0 с учетом всех процессов по (1), (1′), (2), (3), (2′), (3′), (4) и (4′):

$$u_0 = \varphi\xi\psi \frac{1}{\rho_0} \sqrt{\frac{n_г Q_m \rho_m D_{Pm}}{2cT_г}}, \qquad (25)$$

где $n_г$, D_{Pm} и Q_m находятся по соотношениям (22), (23) и (24), а коэффициенты скорости ξ и ψ, учитывающие влияние соответственно скоростей зарождения и скоростей квадратичного обрыва цепей, вычисляются по соотношениям:

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{16q\varkappa cT_г R_m}{(\varkappa - 2q)^2\, n_г^2 Q_m}}\right)}, \qquad (26)$$

$$\psi = \left(1 + \frac{qcT_г W_m}{\varkappa Q_m}\right)^{-\frac{1}{2}}, \qquad (27)$$

где $R_m \approx R_{1m} + R_{2m}$ и $W_m \approx W_{1m} + W_{2m}$, а $q/\varkappa$ находится по соответствующему соотношению к (17). Такое представление суммарных эффективных скоростей зарождения и квадратичного обрыва цепей в виде сумм скоростей для различных активных центров с неодинаковыми коэффициентами диффузии не является вполне строгим по сравнению со случаем равных коэффициентов диффузии [1]. Однако при ξ и ψ, мало отличающихся от единицы, можно с успехом пользоваться соотношениями (26) и (27), что обычно и имеет место в реальных случаях.

Полагая, как это было сделано в [2], что распределение концентраций активных центров P_1 и P_2 определяется значениями величин при $T = T_m$ (допустимость такого предположения была доказана в [2]), получим в соответствии с (12) и (13) и с учетом обозначений к (10) и (11) зависимости концентрации активных центров от температуры:

$$n_1(T) = \frac{(4D_{1m}D_{2m}p_m^4 l_1)\,T + [G_{2m}A_n + 2D_{2m}p_m^2(R_{1m} - \eta l_1 p_m^2)]\,T\,(T_г - T)}{4D_{1m}D_{2m}p_m^4 + 2p_m^2(G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m})\,T\,(T_г - T)}, \qquad (28)$$

$$n_2(T) = \frac{(4D_{1m}D_{2m}p_m^4 l_2)\,T + [G_{1m}A_n + 2D_{1m}p_m^2(R_{2m} - \eta l_2 p_m^2)]\,T\,(T_г - T)}{4D_{1m}D_{2m}p_m^4 + 2p_m^2(G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m})\,T\,(T_г - T)}, \qquad (29)$$

где $A_n = 2p_m^2 (l_1 D_{1m} + l_2 D_{2m}) T + (R_m - \eta l p_m^2) T (T_г - T)$, а $p_m = p_*$ находится по решению (14) или (15) или по приближенному соотношению (17).

В отличие от зависимостей $n_1(T)$ и $n_2(T)$, полученных в [2] для случая, когда коэффициенты диффузии обоих активных центров равны, зависимости (28) и (29) выведены с учетом скоростей зарождения цепей.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим некоторые следствия, вытекающие из соотношения (21) или (25). Положив в (24) для простоты, что $F_{3m} = 0$ и $F_{4m} = 0$, получим для величины Q_m более простое соотношение $Q_m = (h_1 + h_2) F_{1m} F_{2m} / (F_{1m} + F_{2m})$. Величина Q_m, от которой зависит скорость выделения тепла в (25), а следовательно и скорость распространения пламени, определяется, как и в [1], наименьшей из величин F_{1m} или F_{2m}. При $F_{1m} = F_{2m}$ величина $Q_m = (h_1 + h_2) F_{1m}/2 = (h_1 + h_2) F_{2m}/2$. Значение Q_m не зависит от $n_{1г}$ и $n_{2г}$ и от отдельных тепловых эффектов, а определяется алгебраической суммой тепловых эффектов двух последовательных процессов продолжения цепи. Скорость выделения тепла зависит еще от произведения $n_г D_{Pm}$ [соотношения (22) и (23)], величина которого будет в основном определяться тем из произведений $n_{1г} D_{P1m}$ или $n_{2г} D_{P2m}$, которое окажется наибольшим при данных условиях. Активный центр с наибольшим произведением $n_{iг} D_{Pim}$ будет определяющим (ведущим) активным центром. Для случая, рассмотренного в [1], при равных коэффициентах диффузии ведущим был активный центр с наибольшей величиной концентрации при температуре горения.

Произведение двух дробей в правой части соотношения (22), т. е. величина $n_г/(n_{1г} + n_{2г})$, всегда будет находится в пределах между двумя возможными крайними значениями D_{1m}/D_{2m} и D_{2m}/D_{1m}. Рассмотрим еще произведение $n_г D_{Pm}$, составленное из соотношений (22) и (23), при $F_{3m} = F_{4m} = 0$ (это означает, что в соотношении (22) вместо G_{1m} будет F_{1m} и вместо G_{2m} будет F_{2m}). Очевидно, что это произведение в значительной степени определяется диффузионным потоком активных центров или ведущего активного центра, имеющего наибольшее произведение $n_{iг} D_{Pim}$. Однако диффузионный поток ведущего активного центра зависит и от соотношения скоростей последовательных процессов (2) и (3), т. е. от соотношения величин F_{1m} и F_{2m}, так как диффузионный поток зависит не только от $n_{1г}$ и $n_{2г}$, но также и от концентрации ведущего активного центра при $T = T_m$, которая зависит, в свою очередь, от скорости расходования и образования ведущего активного центра. Допустим, например, что $n_{1г} D_{1m} > n_{2г} D_{2m}$, тогда величина $n_г$ по соотношению (22) существенным образом будет зависеть от размера величин $F_{1m} D_{2m}$ и $E_{2m} D_{1m}$. При этом, если $F_{1m} D_{2m} > F_{2m} D_{1m}$, то концентрация P_1 при $T = T_m$ будет в сильной степени зависеть от скорости расходования P_1 по процессу (2). Это объясняется большой скоростью расходования P_1. Если же $F_{1m} D_{2m} < F_{2m} D_{1m}$, то концентрация P_1 в зоне реакции будет в меньшей степени зависеть от диффузионного потока, так как сравнительно велика скорость образования P_1 по процессу (3). Однако в целом, как это следует из рассмотрения произведения $n_г D_{Pm}$, скорость распространения пламени в более значительной степени определяется в системе с неразветвленной цепной реакцией диффузионным потоком активных центров, что совершенно очевидно физически. В случаях, когда будет иметь место сильно разветвленная реакция или неразветвленная реакция с относительно высокой скоростью зарождения активных центров (это может быть при добавках в горячую смесь небольших количеств озона или какого-либо другого вещества, быстро распадающегося с образованием активных центров при температурах более низких, чем температура горения), ведущая роль диффузии активных центров в распространении пламени будет исключаться вследствие большой скорости образования активных центров в зоне реакции за счет разветвления или зарождения цепей.

Ведущий активный центр будет в основном определять характер зависимостей скорости распространения пламени от давления и температуры горения. Концентрации различных активных центров могут по-разному зависеть от давления и температуры горения для смеси данного исходного состава [1, 3, 5]. При изменении исходного состава смеси быстрота изменения концентрации данного активного центра с давлением и температурой меняется [3]. Поэтому при уменьшении давления ведущая роль может переходить от одного активного центра к другому и будет зависеть от состава смеси. Поэтому же эффективная энергия активации, определяемая по формулам, полученным без учета диффузии активных центров, будет зависеть от исходного состава горючей смеси [1, 3].

Соотношение (25) дает возможность определять истинные константы и энергии активации элементарных процессов по опытным зависимостям скорости распространения пламени от давления и температуры горения [1]. Сотношения (16) и (14) позволяют определять опытные значения констант и энергий активации с большей точностью.

Численные расчеты. Полученные соотношения дают возможность произвести вычисление абсолютных теоретических значений скоростей распространения пламени для реальных случаев, приняв найденные на опыте (не зависимыми от пламени чисто кинетическими методами) и необходимые для расчета значения констант скоростей и энергий активации элементарных процессов. Приведенная в начале статьи схема имеет место при горении галоидно-водородных смесей. Для примера были выбраны хлоро-водородные горючие смеси, кинетика которых хорошо изучена и представлена следующей схемой цепной реакции:

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H, \quad h_1 = -2\cdot 10^3, \quad K_1 = 10^{13,9}\rho^2 \exp\left(-\frac{5500}{RT'}\right);$$

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl, \quad h_2 = 4{,}6\cdot 10^4, \quad K_2 = K_2'\rho^2 \exp\left(-\frac{2500}{RT'}\right);$$

$$H + HCl \rightarrow H_2 + Cl, \quad h_3 = 2\cdot 10^3, \quad K_3 = 10^{13,4}\rho^2 \exp\left(-\frac{5200}{RT'}\right);$$

где для предэкспонента K_2' были приняты два значения: $K_2' = 10^{13,7}$ и $K_2' = 10^{13,4}$. Приведенные зависимости для констант скоростей реакций были приняты по данным Тротмен-Дикенсона [6] и Шумахера [7].

Данные для двух смесей, полученные на основании термодинамических расчетов, приведены в табл. 1, где μ — молекулярный вес смеси.

Для обеих смесей коэффициенты диффузии активных центров и теплопроводность были взяты из работы Хеллвиг и Андерсона [8]: $D_{P10} = 0{,}19$ (атом Cl) и $D_{P20} = 1{,}04$ (атом H) при $a_1 = a_2 = 1{,}9$ и $\lambda_0 = 8{,}6\cdot 10^{-5}$.

Результаты расчетов по соотношению (25) приводятся в табл. 2, где также приведены опытные данные для соответствующих смесей, полученные Бартоломе [9]. Ввиду некоторой неясности относительно значения предэкспонента процесса (3) расчеты были выполнены при двух значениях K_2', указанных выше. В обоих случаях $\xi = 1{,}00$ и $\psi = 1{,}00$, хотя для константы скорости зарождения атомов хлора было принято весьма высокое значение $K_{R1} = 10^{16}\rho^2 \exp\left(-\frac{57\,000}{RT'}\right)$. Для константы скорости квадратичного обрыва цепей принималось значение $2\cdot 10^{-32}$ *см*^{6}/*молекул*$^2\cdot$*сек*. Результаты расчетов показывают, что учет скорости квадратичного обрыва цепей практически не оказывает никакого влияния на расчетное значение скорости распространения пламени (так как $\psi = 1{,}00$).

Таблица 1

Данные термодинамического расчета

Величина	T'	$n_Б$ (H_2)	n_A (Cl_2)	n_C (HCl)	n_1 (Cl)	n_2 (H)	μ	c
Размерность	°К	*М/г* смеси					*г/М*	*кал/г·град*
	$T'_0 = 293$	$1{,}37\cdot10^{-2}$	$1{,}37\cdot10^{-2}$	0	0	0	36,5	0,208
$0{,}5\ H_2 + 0{,}5\ Cl_2$	$T'_m = 1389$	$7{,}36\cdot10^{-3}$	$6{,}85\cdot10^{-3}$	$1{,}26\cdot10^{-2}$	—	—	35,8	0,225
	$T'_г = 2485$	$1{,}01\cdot10^{-3}$	$1{,}65\cdot10^{-5}$	$2{,}51\cdot10^{-2}$	$2{,}25\cdot10^{-3}$	$1{,}26\cdot10^{-4}$	35,1	0,241
	$T'_0 = 293$	$2{,}03\cdot10^{-2}$	$1{,}35\cdot10^{-2}$	0	0	0	29,6	0,258
$0{,}6\ H_2 + 0{,}4\ Cl_2$	$T'_m = 1337$	$1{,}36\cdot10^{-2}$	$6{,}75\cdot10^{-3}$	$1{,}32\cdot10^{-2}$	—	—	29,5	0,275
	$T'_г = 2380$	$6{,}97\cdot10^{-}$[illegible]	$1{,}67\cdot10^{-6}$	$2{,}64\cdot10^{-2}$	$6{,}08\cdot10^{-4}$	$2{,}23\cdot10^{-4}$	29,3	0,293

Сопоставление опытных значений скоростей распространения пламени с теоретическими, вычисленными по соотношению (25) и приведенными в табл. 2, свидетельствует об удовлетворительном их согласии. В первой статье [2], посвященной исследованию процесса распространения пламени в системе с упрощенной схемой цепной реакции, включающей активный центр одного вида, было проведено сопоставление результатов теоретического расчета по соотношению типа (25) с результатами, полученными при численном интегрировании исходной системы уравнений. Разница в численных значениях скоростей распространения пламени в этих двух случаях составляла несколько процентов. Принимая во внимание это обстоятельство, а также данные по сопоставлению опытных и теоретических значений, приведенных в табл. 2, следует сделать вывод, о том, что теоретическое рассмотрение для системы с неразветвленной цепной реакцией правильно описывает процесс реального распространения пламени.

Таблица 2

Опытные и теоретические значения скоростей распространения пламени (*см/сек*) для хлороводородных смесей

Состав смеси	$0{,}6H_2 + 0{,}4Cl_2$	$0{,}5H_2 + 0{,}5Cl_2$
Опытные данные Бартоломе [9]	405	350
По соотношению (25) при $K'_2 = 10^{13{,}7}$	347	368
По соотношению (25) при $K'_2 = 10^{13{,}4}$	252	278

Полученные результаты (табл. 2) обосновывают возможность определения истинных констант и энергий активации процессов продолжения цепи по опытным зависимостям скорости распространения пламени от температуры горения.

Автор приносит глубокую благодарность В. Н. Кондратьеву за ценные советы и помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Для схемы неразветвленной цепной реакции с двумя активными центрами получены соотношения для определения скорости распространения пламени с учетом диффузии обоих активных центров, имеющих различные коэффициенты диффузии, а также с учетом скорости зарождения и скорости квадратичного обрыва цепей.

2. Для двух случаев горения хлоро-водородных смесей вычислены теоретические значения скоростей распространения пламени, которые находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
2.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1022.
2. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1740.
3. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 204.
4. Л. А. Ловачев, Изд. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 645.
5. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 442.
6. A. F. Trotman-Dickenson, Gas Kinetics, London, 1955, стр. 182—186.
7. H. J. Schumacher, Chem. Gasreaktionen, Dresden, 1938, стр. 351.
8. K. Hellwig, R. C. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 77, 232 (1955).
9. E. Bartolomé, Z. Elektrochem. **54**, N3, 169 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

В. К. КУСКОВ, С. Г. ФЕДОРОВ и С. И. ВОЛЬФКОВИЧ

СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ФОСФОРНОГО АНГИДРИДА С ФЕНОЛЯТАМИ АЛЮМИНИЯ

В поисках новых высокомолекулярных соединений, в частности, устойчивых к действию высоких температур, получены некоторые органические высокомолекулярные соединения, содержащие фосфор. Органические производные полифосфорных кислот сравнительно легко гидролизуются водой [1, 2], и поэтому не нашли практического использования в качестве синтетических материалов. Бург с сотрудниками [3] получили много сложных высокомолекулярных соединений, содержащих кроме фосфора и углерода бор и азот, для использования в качестве материалов, выдерживающих высокие температуры, ~ 500°.

В настоящей работе сделан опыт синтеза высокомолекулярных соединений фосфора, исходя из фосфорного ангидрида и фенолятов алюминия. Описаны три типа реакций фосфорного ангидрида с органическими соединениями. Первый из них — взаимодействие фосфорного ангидрида со спиртами или фенолами — представляет собой наиболее старый способ получения эфиров фосфорной кислоты, причем как примесь получаются эфиры полифосфорных кислот [1, 4]. При нагревании спиртов с фосфорным ангидридом протекает реакция другого типа — дегидратация с образованием алкенов [5]; возможно, что реакция протекает через промежуточную стадию образования фосфорных эфиров. Лехер, Чао, Уайтхауз и Гринвуд [6] нашли еще один тип реакции: при высокой температуре (~270°) фосфорный ангидрид реагирует с ароматическими углеводородами или эфирами фенола с образованием арилфосфиновых кислот, т. е. истинных фосфорорганических соединений. Этот способ, вследствие невысокого выхода, сравнительно сложной аппаратуры и коррозии, оказался препаративно неудобным. Позже те же авторы сообщили, что аналогичная реакция получения арилтиофосфиновых кислот с применением пентасульфида фосфора [7] протекает более гладко. Легче других соединений вступают в эту реакцию простые эфиры фенола — анизол и фенетол.

Феноляты алюминия по существу должны быть сходны с эфирами неорганических кислот или даже с ангидридами кислот. Действительно, и гидроокись алюминия и фенолы образуют солеобразные соединения со щелочами. Алкоголяты алюминия не разлагаются при плавлении, и многие даже перегоняются в вакууме без разложения. Таким образом, они не имеют характера ионных соединений и, наоборот, ближе к ковалентным. Поэтому можно было предположить, что при взаимодействии фенолятов алюминия с фосфорным ангидридом или пентасульфидом фосфора будут образовываться фосфорорганические соединения типа оксифенилфосфиновых кислот. Оказалось, что при нагревании смеси близких к равномолекулярным количеств фосфорного ангидрида с фенолятом алюминия в присутствии каталитического количества едкого натра протекает энергичная экзотермическая реакция и масса спекается. В результате получается органическое вещество в виде белого порошка, не-

кристаллическое, содержащее фосфор и не растворимое в воде и органических растворителях. Вещество растворяется в 5%-ном водном едком натре и при подкислении серной, соляной или уксусной кислотами выпадает вновь. Этим способом легко очистить полученный продукт от фосфата алюминия, небольшого количества смолистых примесей и других веществ. При охлаждении щелочного раствора до —2° выпадает натриевая соль вещества в виде длинных неокрашенных призм. Еще легче вступают в подобную конденсацию с P_2O_5 крезоляты алюминия. В этом случае катализатор (щелочь) не нужен.

Полученные продукты конденсации фенолята и *m*-крезолята алюминия были исследованы; кроме водных щелочей и пиридина они ни в чем не растворимы, и при охлаждении щелочного раствора выпадает кристаллическая натриевая соль полученного соединения. Вещества не растворяются в водных растворах слабых щелочей — соды, уксуснокислого натрия. Все это указывает на вероятное присутствие в веществе фенольного гидроксила. Элементарные анализы показали, что продукты, полученные без катализатора, содержат фосфор ~14,7%, а полученные в присутствии щелочи — ~12%, т. е. 1 атом фосфора приходится на 1,9—2,2 молекулы фенола. Анализы натриевых солей полученных веществ аналогичны. Продукт конденсации фенолята алюминия легко ацетилируется. Молекулярный вес по гидроксильному числу равен 254—258. При нитровании крепкой нитрующей смесью получается пикриновая кислота, а из *m*-крезольного продукта — тринитро- *m*-крезол; в отходных растворах содержится фосфорная кислота. Крепкая серная кислота расщепляет вещество с образованием смеси сульфокислот и смолистых веществ. Бромирование избытком брома в щелочном растворе приводит к получению бромида, содержащего ~47% брома, по свойствам и внешнему виду сходного с исходным веществом. Продукт конденсации P_2O_5 с фенолятом алюминия плавится с разложением выше 350°; при 360—400° (1 *мм*) с разложением отгоняется смесь фосфорсодержащих веществ, частью кристаллических, с запахом фосфинов.

Сопоставляя аналитические данные, следует предположить, что полученное вещество является продуктом поликонденсации; ацетильное число определяет молекулярный вес структурной единицы вещества, которое должно быть фосфорорганическим соединением — на это указывает устойчивость к гидролизу. Для структурной единицы можно предположить одну из следующих трех изомерных структур $C_{12}H_9O_3P$ с мол. весом 232

```
  O                         O             OH      O
  ‖                         ‖             |       ‖
—P—O—C3H4      —C6H3(OH)—P—          —/\—P—
  |                         |            |  |     |
 C6H4OH                    OC6H5          \/     C6H4OH

   (I)                (II)               (III)
```

Аналогичны структуры и для продукта из *m*-крезола, а также для натриевой соли и бромида. Сопоставление аналитических данных с предполагаемыми структурами дано в таблице. Связь C—P может быть в орто- и пара-положении, но не в мета-положении. При связи в мета-положении в результате деструктивного нитрования не могла бы получиться пикриновая кислота — продукт с незамещенными мета-положениями. Кроме того, если бы связи были в мета-положении, продукт конденсации с метакрезолятом алюминия не получился бы.

Структуры (I) и (II) интерпретируют полученное соединение как полиэфир. Описанные в литературе эфиры полифосфорных кислот с большим молекулярным весом легко гидролизуются водой [1], так же как и полиалкилметафосфаты [2]. Тетраэтилпирофосфат и гексаэтилметафос-

фат медленно гидролизуются водой, но легко омыляются щелочами [8]. Устойчивых к действию щелочей эфиров полифосфорных кислот в литературе не встречается. Все полученные нами вещества лишь незначительно осмоляются даже при длительном (80 час.) кипячении с 5—10%-ным едким натром.

Таблица

Характеристики продуктов конденсации фенолятов алюминия с фосфорным ангидридом

Продукты конденсации	Структурное звено	Вычислено			Найдено		
	формула	мол. вес.	P в %		мол. вес.	Р в, %	Br в %
P_2O_5 и фенолят	$C_{12}H_9O_3P$	232	12,93	—	254; 258	11,61; 11,62 до 14,7	—
То же, в виде натриевой соли	$C_{12}H_8O_3PNa$	254	12,20	—	254; 252,3	12,22	—
То же, бромированный	$C_{12}H_5O_3PBr_4$	548	5,49	58,4	—	5,4—5,23	55,8
P_2O_5 и *m*-крезолят	$C_{14}H_{13}O_3P$	260	11,92	—	268; 272	12,5; 11,86	—
P_2O_5 и смесь крезолов (трикрезол)	$C_{14}H_{13}O_3P$	260	11,92	—		11,9; 11,87	—

Однако нельзя считать, что полиэфирная формула (I) и (II) полностью исключается. Среди неорганических солей полифосфорных кислот некоторые, например соль Курроля [9], предположительно имеющие трехмерную структуру, устойчивы к действию щелочей. Полученное нами соединение, судя по нерастворимости, несмотря на способность образовать солеобразные соединения, трехмерно. Не исключена возможность существования трехмерных полифосфорных эфиров, которые аналогично соли Курроля устойчивы к действию щелочей. Плохая растворимость заставляет предположить для наших соединений именно трехмерную структуру. Формула (III) легко объясняет устойчивость вещества к щелочам. Предполагается, что из двух гидроксилов структурной единицы (III) реакционноспособен только один. Другой экранирован двумя орто-заместителями и нереакционноспособен, как это обычно и бывает, например у ортодитретичнобутилфенола [10]. Несколько завышенное ацетильное число объясняется частичным ацилированием второго гидроксила. Эта формула вероятнее других.

Возможно, что продукт поликонденсации представляет смесь структур. Однако то, что натриевая соль вещества кристаллична, заставляет предполагать, что структура сравнительно упорядочена, а молекулярный вес не очень велик. Нерастворимость вещества сделала невозможными многие физические определения, так же как и для других трехмерных молекул из фенолов (фенопласты).

Структура (III) несколько сходна по конфигурации с продуктами фенолформальдегидной конденсации. Оказалось, что легко протекает совместная поликонденсация фенола, формальдегида (практически — параформа), фенолята алюминия и фосфорного ангидрида. При равномолекулярных количествах получается однородная смола, растворимая в щелочах и осаждающаяся вновь кислотами и по анализу на фосфор соответствующая исходным веществам — фосфора вдвое меньше, чем в в продукте взаимодействия P_2O_5 с фенолятом алюминия.

Была сделана попытка получения «привитого» продукта совместной поликонденсации фенолята алюминия, фосфорного ангидрида и новолачной смолы. Реакция при нагревании протекает весьма энергично с выделением тепла. Однако из полученной твердой смолы можно извлечь фосфорсодержащий продукт 5%-ным едким натром. В остатке — не содержащий фосфора продукт, очевидно,— фенольдегидная смола. Таким образом, при первых попытках «привитой» продукт получить не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Феноляты алюминия получали нагреванием стехиометрических количеств фенола с алюминиевой стружкой [11] и использовали без дальнейшей очистки.

Конденсация фосфорного ангидрида с фенолятом алюминия. Реакцию проводили в круглодонной колбе на 100 *мл* с термометром и обратным воздушным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. 7,1 *г* (0,05 *М*) фосфорного ангидрида, 18,3 *г* (0,06 *М*) фенолята алюминия и 1 *г* едкого натра (в порошке) тщательно смешивали встряхиванием непосредственно в реакционной колбе и осторожно нагревали на песчаной бане. Около 50° начиналась экзотермическая реакция. За 10 мин. смесь нагревалась до 255 и еще через 15 мин. нагревание прекращали. Массу охлаждали и 5 раз извлекали по 50 *мл* 5%-ным раствором едкого натра; после добавления каждой порции щелочи колбу встряхивали в течение 30 мин. в трясучке, затем декантировали и повторяли процесс. После 5 экстракций почти все перешло в раствор. Щелочные растворы соединяли, отфильтровывали от небольшого осадка и фильтрат подкисляли 2 *N* соляной кислотой. Выпавший белый осадок отфильтровали, отмыли соляную кислоту водой и сушили сначала на воздухе, затем при 105°. Получено 8,1 *г* белого порошка. Вещество не растворимо в спирте, ацетоне, эфире, диоксане, хлороформе; растворимо в водных едких щелочах, этаноламине и пиридине после длительного нагревания. В растворе соды растворимость незначительна. Найдено: Р 11,62; 11,61%. Гидроксильное число 157,5; 158,2; 160,8; 161,4; мол. вес на 1 группу ОН: 254; 252,3; 248,8; 247,8.

При увеличении количества фосфорного ангидрида на 20—30% выход продукта уменьшался до 4 *г*, т. е. вдвое. Проводя ту же реакцию без добавки щелочи, получили (из тех же количеств) 8 *г* вещества с аналогичными свойствами, но с большим содержанием фосфора. Найдено: Р 14,7; 14,7%. Однако иногда опыты протекали с образованием только продуктов, растворимых в воде, т. е. с непостоянными результатами.

Получение натриевой соли. 3 *г* вещества растворяли 15 *мл* 5%-ного едкого натра. Охлаждали до —3 и выдерживали при этой температуре 3 часа. Выпавшие кристаллы отсасывали и промывали малыми количествами воды. Получены длинные призмы с т. пл. >400°, с разложением. Найдено: Р 11,09; 11,61%. Навеску продукта подкислили, промыли и определили гидроксильное число: 157,4; 158,2.

Бромирование. 3 *г* вещества растворили в 35 *мл* 5%-нового раствора едкого натра и при 0°, охлаждая льдом, добавляли по каплям 32 *г* (0,2 *М*) брома. Постепенно выпадает осадок. Через 2 часа его отфильтровали, промыли водой, 3%-ным раствором соды и опять водой и высушивали; выход 5,4 *г*. Продукт очищали растворением в 5%-ном растворе едкого натра, фильтрованием и осаждением 2*N* соляной кислотой. Получен белый порошок с т. пл. >400° с разложением; растворяется в пиридине; не растворим в бензоле, спирте, ацетоне. Найдено: Р 5,4; 5,23; Br 47,58; 47,36%.

Нитрование. 5 *г* вещества растворено в 50 *мл* 92%-ной серной кислоты. Смесь нагрели на водяной бане до растворения и, охладив до 0°, прибавили при этой температуре по каплям за 1,5 часа 50 *мл* азотной кислоты уд. веса 1,4. Затем 1,5 часа нагревали на водяной бане и по охлаждении вылили в холодную воду. Выпавший осадок отфильтровали, промыли холодной водой, перекристаллизовали из спирта и высушили. Получено 4,8 *г* пикриновой кислоты, т. пл. 121,5°. Литературные данные [12]: т. пл. 121,8°. Получен пикрат нафталина с т. пл. 150—151°. Литературные данные [12]: т. пл. 150,5°.

Маточный раствор помимо азотной и серной кислот содержал и фосфорную кислоту, что определено осаждением молибденовокислым аммонием после отделения серной кислоты в виде сульфата кальция.

Конденсация фосфорного ангидрида с *m*-крезолятом алюминия. Реакцию проводили аналогично реакции с фенолятом алюминия. 7,2 *г* (0,05 *М*) фосфорного ангидрида и 20,5 *г* (0,06 *М*) *m*-крезолята алюминия смешали и нагрели. При 30—40° начиналась экзотермическая реакция, за счет которой смесь нагревалась до 260°. Далее смесь охлаждали и обрабатывали так же, как при конденсации с фенолятом алюминия; выход 10,5 *г*. Найдено: Р 12,5; 12,55%. Гидроксильное число: 145,3; 147,1.

При нагревании 5 *г* вещества, теми же количествами в тех же условиях, что продукты конденсата фенолята алюминия, получено 4 *г* тринитрометакрезола с т. пл. 108,5°. Литературные данные [12]: т. пл. 109,5°.

Конденсация фосфорного ангидрида со смесью изомерных крезолятов алюминия (техническим трикрезолом). Реакцию проводили так же, как и *m*-крезолятом алюминия. Конечная температура экзотермической реакции 240°. Выход 9,2 *г*. Найдено: Р 11,9; 11,87%.

Совместная поликонденсация фенолята алюминия, фосфорного ангидрида, фенола и параформа. Смешивали 15,5 *г* (0,05 *М*) фенолята алюминия с 15,5 *г* (0,165 *М*) фенола, 4,8 *г* (0,16 *М*) параформа и 7,1 *г* (0,05 *М*) фосфорного ангидрида. Затем нагревали на песчаной бане до начала экзотермической реакции. Температура быстро поднимается до 150°. Далее смесь нагревали до 200°, затем охлаждали и очищали растворением в 5%-ном едком натре, фильтрованием и подкислением, как в опыте с фенолятом алюминия; сушили при 100°. Получено 12,5 *г* красно-коричневого порошка; т. пл. >400°. Найдено: Р 3,97; 3,83%. Продукт малогорюч, не растворим в органических растворителях и однороден: разделить его экстракцией растворителями или щелочью не удалось.

Опыты получения «привитого» продукта поликонденсации с новолачной смолой. Новолачную смолу получали по методу Андрианова и Кардашова [13]. 13,4 *г* (0,094 *М*) фосфорного ангидрида, 14,4 *г* (0,047 *М*) фенолята алюминия, 5 *г* новолачной смолы смешивали и нагревали. Протекает энергичная реакция, и температура поднимается до 260°. Вещество очищали растворением в 5%-ном едком натре, как обычно, но растворилась лишь часть полученного продукта. Подкислением фильтрата получено 4,2 *г* продукта, практически не отличающегося по свойствам и анализам от продукта конденсации фенолята алюминия с фосфорным ангидридом. Найдено: Р 10,76; 10,97%. 4,9 *г* вещества не растворилось в 5%-ном едком натре. Это вещество не содержало фосфора и, видимо, получилось из новолачной смолы.

ВЫВОДЫ

1. В результате конденсации фенолята и крезолятов алюминия с фосфорным ангидридом получены органические соединения фосфора, не растворимые в обычных растворителях, но растворимые в 5%-ном едком натре и пиридине.

2. Нитрованием синтезированных веществ получены соответственно тринитрофенол и тринитрометакрезол.

3. Ацетилированием полученных веществ определено их «гидроксильное число».

4. Получены натриевая соль и дибромид продукта конденсации фенолята алюминия с фосфорным ангидридом.

5. На основании проведенных исследований предположено, что получены высокомолекулярные соединения фосфора, содержащие «фенольные» гидроксилы, и приведены предполагаемые формулы.

6. Проведена совместная поликонденсация фенолята алюминия, фосфорного ангидрида, фенола и параформа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Cherbuliez, H. Weniger, Helv. chim. acta **29**, 2006 (1946); ср. G. M. Kosolapoff, Organophosphorous compounds, 1950, стр. 343.
2. R. Schwarz, H. Geulen, Ber. **90**, 952 (1957).
3. Chem. and Engng News **35**, 28—29 (1957).
4. I. Bichringer, Ber. **38**, 3974 (1905); G. M. Kosolapoff, Organophosphorous compounds, 1950, стр. 221.
5. D. Balarew, J. prakt. Chem. **104**, 368 (1922); Z. anorgan. and allgem. Chem. **158**, 105 (1926).
6. H. Z. Lecher, T. H. Chao, K. C. Whitehouse, R. A. Greenwood, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1045 (1954).
7. H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse, T. H. Chao, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5018 (1956).
8. S. Hall, M. Jacobson, Industr. and Engng Chem. **40**, 694 (1948).
9. E. Thilo, Angew. Chem. **63**, 508 (1951).
10. G. H. Stillson, D. W. Sawyer, C. K. Hunt, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 305 (1945); T. H. Coffield, A. H. Filby, G. Ecke, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5019 (1957).
11. A. N. Cook, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 608 (1906).
12. V. V. Villiger, Ber. **42**, 3538 (1909).
13. К. А. Андрианов и Д. А. Кардашов, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, М., 1946.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. В. НОГИНА, А. М. БЕРЛИН и Ю. П. КУДРЯВЦЕВ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАЛКОКСИТИТАНОКСИДОВ

Впервые полученные нами диалкоксититаноксиды $(RO)_2TiO$ изучены очень мало. Недавно нам удалось показать [1], что эти соединения, по крайней мере в разбавленных растворах, мономерны. В этой же работе описаны реакции ди-н.пропокси- и диизобутоксититаноксидов с тетраалкоксисиланами, проходящие по схемам

$$(RO)_2Ti{=}O + Si(OR')_4 \longrightarrow (RO)_2(R'O)TiOSi(OR')_3$$

$$2\,(RO)_2Ti{=}O + Si(OR')_4 \longrightarrow (RO)_2(R'O)Ti{-}O{-}Si(OR')_2{-}O{-}Ti(OR)_2(OR')$$

Кроме этого о химических превращениях рассматриваемого класса веществ в литературе сведений нет. В настоящей статье мы сообщаем некоторые сведения о химических свойствах диалкоксититаноксидов. Мы продолжили изучение реакций присоединения по связи $>Ti{=}O$, исследовали реакции переэтерификации, замещения алкоксилов на галоид, а также нашли реакцию замещения кислорода, связанного с титаном, на два атома хлора.

Моногалоидные производные диалкоксититаноксидов — хлористые алкоксититаноксиды — были получены нами из диалкоксититаноксидов действием четыреххлористого титана или хлористого ацетила. Первая реакция проведена на двух примерах

$$(n\text{-}C_3H_7O)_2TiO + TiCl_4 \longrightarrow (Cl)(C_3H_7O)TiO + C_3H_7OTiCl_3$$

$$(C_2H_5O)_2TiO + TiCl_4 \longrightarrow (Cl)(C_2H_5O)TiO + C_2H_5OTiCl_3$$

Хлористые н.пропокси- и этоксититаноксиды, являющиеся формальными аналогами алкилхлоркарбонатов, представляют собой твердые вещества, весьма не устойчивые к действию влаги воздуха, растворяющиеся в спиртах, тетрагидрофуране, бензоле; они образуют прочные соединения со спиртами. Так, при действии на хлористый н.пропоксититаноксид эквимолекулярным количеством н.пропилового спирта получено вещество состава $(Cl)(C_3H_7O)TiO \cdot n\text{-}C_3H_7OH$ — низкоплавкое, легко перекристаллизовывающееся из гексана.

С целью доказательства строения хлористого н.пропоксититаноксида проведена реакция его доалкоксилирования н.пропиловым спиртом

$$\begin{matrix} Cl \\ C_3H_7O \end{matrix}\Big\rangle TiO + n\text{-}C_3H_7OH + C_5H_5N \rightarrow (n\text{-}C_3H_7O)_2\,TiO + C_5H_5N \cdot HCl$$

Полученный так ди-н.пропоксититаноксид проанализирован; его молекулярный вес близок к вычисленному. Он идентифицирован с ранее полученным нами ди-н.пропоксититаноксидом по инфракрасным спектрам. Реакция доалкоксилирования проведена также и с хлористым этоксититаноксидом

$$\begin{matrix} Cl \\ C_2H_5O \end{matrix}\Big\rangle TiO + C_2H_5OH + C_5H_5N \rightarrow (C_2H_5O)_2\,TiO + C_5H_5N \cdot HCl.$$

При этом получен диэтоксититаноксид.

При переэтерификации хлористого этоксититаноксида н.бутиловым спиртом

$$\begin{matrix} Cl \\ C_2H_5O \end{matrix}\Big\rangle TiO + n\text{-}C_4H_9OH \rightarrow \begin{matrix} Cl \\ n\text{-}C_4H_9O \end{matrix}\Big\rangle TiO \cdot n\text{-}C_4H_9OH$$

получено кристаллическое соединение хлористого н.бутоксититаноксида н.бутиловым спиртом.

Второй путь получения хлористых алкоксититаноксидов — действие хлористого ацетила на диалкоксититаноксиды — соответствует схеме

$$(n\text{-}C_3H_7O)_2\,TiO + CH_3COCl \rightarrow \begin{matrix} Cl \\ n\text{-}C_3H_7O \end{matrix}\Big\rangle TiO + CH_3COOC_3H_7.$$

Реакция при температуре около $-10°$ протекает неизмеримо быстро. При проведении этой реакции получено соединение состава $2\left(\begin{matrix} Cl \\ n\text{-}C_3H_7O \end{matrix}\Big\rangle TiO\right) \cdot CH_3COOC_3H_7\text{-}n$ — низкоплавкое, легко растворимое в обычных органических растворителях вещество. Молекулярный вес этого продукта, определенный криоскопическим методом в бензоле, близок к вычисленному для формулы $2\begin{matrix} Cl \\ C_3H_7O \end{matrix}\Big\rangle TiO \cdot CH_3COOC_3H_7$. Следует отметить, что количество пропилацетата, присоединенное к молекуле хлористого н.пропоксититаноксида, несколько меняется от опыта к опыту. Получить $\begin{matrix} Cl \\ n\text{-}C_3H_7O \end{matrix}\Big\rangle TiO$ (синтезированный этим путем) свободным от пропилацетата удалось только после нагревания продукта при 10^{-5} *мм* в течение 5 час. при температуре бани 150 — 155°.

Совсем недавно Разуваев, Бобинова, Этлис сообщили [2], что треххло-

ристые алкоксититаны, содержащие вторичные или третичные радикалы, разлагаются по схеме

$$C_nH_{2n+1}OTiCl_3 \rightarrow TiOCl_2 + C_nH_{2n} + HCl$$

$$C_nH_{2n} + HCl \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl$$

$$mC_nH_{2n} \rightarrow (C_nH_{2n})_m$$

Полученную таким путем хлорокись титана — неплавкое, нерастворимое соединение не удается получить в чистом виде, поскольку на его поверхности прочно адсорбируется полимер олефина. Мы получили хлорокись титана в виде ее двойных соединений со спиртами $Cl_2TiO \cdot 2n\text{-}C_3H_7OH$ и $Cl_2TiO \cdot 2i\text{-}C_4H_9OH$ при действии хлора на ди-н.пропокси- и диизобутоксититаноксиды. Продукты реакции представляют собой бесцветные, легкоплавкие, кристаллические вещества, перекристаллизовывающиеся из четыреххлористого углерода.

Реакция диалкоксититаноксидов с хлором идет, по-видимому, по тому же механизму, какой лежит в основе действия галоидов на тетраалкоксититаны. Предполагаемый механизм этой реакции (для случая тетраалкоксититанов) описан ранее [3]. Следует отметить, что как при действии галоидов на ортоэфиры титана, так и при действии хлора на диалкоксититаноксиды образуются вещества, в которых для титана приходится допустить координационное число 5, $(RO)_2TiCl_2 \cdot ROH$ и $Cl_2TiO \cdot 2ROH$.

Мы изучили также реакции ди-н.пропоксититаноксида с диметил- и метилэтилдихлорсиланами. Реакции прошли по схеме

$$(n\text{-}C_3H_7O)_2\,TiO + (CH_3)_2\,SiCl_2 \rightarrow (n\text{-}C_3H_7O)_2\,TiCl_2 + [(CH_3)_2\,SiO]_n$$

$$(n\text{-}C_3H_7O)_2\,TiO + \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!SiCl_2 \rightarrow (n\text{-}C_3H_7O)_2\,TiCl_2 + \left[\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!SiO\right]_n$$

В случае, когда в реакцию был взят метилэтилдихлорсилан, титансодержащий продукт был выделен в виде его соединения с н.пропиловым спиртом. Аналогично прошла реакция тетра-н.пропоксисилана с соединением двухлористого ди-н.пропоксититана с пропиловым спиртом

$$Cl_2TiO \cdot 2n\text{-}C_3H_7OH + Si\,(OC_3H_7)_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl_2Ti\,(OC_3H_7)_2 \cdot n\text{-}C_3H_7OH + n\text{-}C_3H_7OH + [OSi\,(OC_3H_7)_2]_n.$$

Изучено взаимодействие ди-н.пропоксититаноксида с н.нониловым спиртом

$$(n\text{-}C_3H_7O)_2TiO + 2n\text{-}C_9H_{19}OH \rightarrow (n\text{-}C_9H_{19}O)_2TiO + 2n\text{-}C_3H_7OH.$$

При этом с количественным выходом получен ди-н.нонилоксититаноксид.

Продолжая изучать реакции присоединения по связи $Ti = O$ в молекуле диалкоксититаноксида, мы провели взаимодействие ди-н.пропоксититаноксида с диметилди-н.пропоксисиланом по схеме

$$(n\text{-}C_3H_7O)_2TiO + (n\text{-}C_3H_7O)_2Si(CH_3)_2 \rightarrow (n\text{-}C_3H_7O)_3Ti\text{—}O\text{—}Si\begin{matrix} OC_3H_7\text{-}n \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \qquad (1)$$

При этом были выделены два вещества, содержащие титан и кремний в молекуле

$$(n\text{-}C_3H_7O)_3Ti{-}O{-}Si(OC_3H_7\text{-}n)(CH_3)_2$$

и

$$(n\text{-}C_3H_7O)_3Ti{-}O{-}Si(CH_3)_2{-}O{-}Ti(OC_3H_7\text{-}n)_3$$

Мы провели также реакции взаимодействия диэтоксититаноксида с тетраэтоксититаном, причем оказалось, что реакции прошли более сложно: как при соотношении реагентов 1 : 1, так и при соотношении 2 : 1 был получен октаэтокситрититаноксан (что показали анализ, температура плавления и молекулярный вес продуктов реакции). Здесь уместно вспомнить, что и при гидролизе тетраэтоксититана [4, 5] не удается получить гексаэтоксидититаноксан, так как при взаимодействии этилортотитаната и воды, взятых в молярном отношении 2 : 1, образуется не гексаэтоксидититаноксан в соответствии с уравнением

$$2(C_2H_5O)_4Ti + H_2O \longrightarrow (C_2H_5O)_6Ti_2O + 2C_2H_5OH,$$

а октаэтокситрититаноксан $(C_2H_5O)_8Ti_3O_2$.

Следует отметить, что молекулярные веса всех описанных в настоящей работе титансодержащих веществ определены криоскопическим методом, и полученные данные близки к значениям, вычисленным для соответствующих мономерных соединений. Методика, позволяющая применить метод криоскопии для определения молекулярных весов органических соединений, содержащих титан, как известно ассоциированных в растворах, описана двумя авторами этой статьи и Дубовицким [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты были проведены с совершенно сухими исходными веществами в условиях, исключающих доступ влаги воздуха.

Действие четыреххлористого титана на ди-н. пропоксититаноксид. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещено 7,31 *г* (0,043 *М*) ди-н.пропоксититаноксида, растворенного в гексане. Из капельной воронки медленно при энергичном перемешивании и охлаждении реакционной колбы льдом с солью прилито по каплям 7,61 *г* (0,043 *М*) четыреххлористого титана, растворенного в гексане. При этом из реакционной массы выпадал осадок. Перемешивание на холоду не прекращали в течение 3 час. Осадок отфильтрован, промыт на фильтре 5 раз гексаном и высушен вначале на фильтре током сухого воздуха в течение 1,5 час., а затем в вакууме при давлении 1—2 *мм* на бане 50—60° в течение часа. При этом получено 6,03 *г* (94% от теорет.) сероватого порошка, растворимого на холоду в этиловом и н.пропиловом спиртах, в тетрагидрофуране, в бензоле. Вещество расплавилось в запаянном капилляре при 92—96°. Найден мол. вес. 153; 157 (криоскопическим методом в бензоле); вычислен мол. вес. 158,5. Найдено: С 22,50; 22,55; 21,55; Н 4,83, 4,74; 4,53; Ti 30, 00; 30,08; 30,40%. $(C_3H_7O)(Cl)Ti{=}O$. Вычислено: С 22,73; Н 4,45; Ti 30,22%.

Продукт, полученный в аналогичном опыте, был очищен высаживанием из раствора тетрагидрофурана гексаном. Найдено: Cl 22,36; 22,17%. C_3H_7OTiO (с Cl при Ti). Вычислено: Cl 22,37%.

От фильтрата и гексана, пошедшего на промывание осадка, отогнан гексан в вакууме при 20—30 *мм*. В колбе осталось желтое кристаллическое вещество; вес 6,67 *г* (58% от теорет.). Часть вещества возогнана в вакууме. (Найдено: Ti 22,22; 22,36%. $C_3H_7OTiCl_3$. Вычислено: Ti 22,45%), а часть перегнана при 12 *мм*.

Температура плавления перегнанного образца в запаянном капилляре 65—68°. Литературные данные [7]: т. пл. 65—67°.

Получение двойного соединения хлористого н.пропоксититаноксида с н.пропиловым спиртом. К бензольному раствору 7,17 *г* (0,045 *M*) хлористого н.пропоксититаноксида прибавлено 2,71 *г* (0,045 *M*) н.пропилового спирта. На следующее утро бензол отогнан при 25—30 *мм*. Остаток дважды перекристаллизован из гексана. Полученное вещество легко растворяется на холоду в четыреххлористом углероде, спиртах, бензоле, при нагревании в гексане; плавится в запаянном капилляре при 99—102°. Найдено: C 33,36; 33,37; H 6,81; 6,88%. $(C_3H_7O)(Cl)TiO \cdot C_3H_7OH$. Вычислено: C 32,95; H 6,87%. Найден мол. вес 224,223 (криоскопическим методом в бензоле); вычислен мол. вес. 218,5.

Доалкоксилирование хлористого н.пропоксититаноксида н.пропиловым спиртом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, внесен 1 *г* (0,0126 *M*) пиридина, растворенного в 10 *мл* бензола, и 0,8 *г* (0,0133 *M*) н.пропилового спирта. Из капельной воронки при энергичном перемешивании и охлаждении колбы льдом прилит по каплям раствор 2 *г* (0,0126 *M*) хлористого н.пропоксититаноксида в 5 *мл* бензола и 2,4 *г* (0,0399 *M*) н.пропилового спирта. В реакционную смесь в течение часа пропускался аммиак до полноты осаждения. Выпавший хлоргидрат пиридина отфильтрован и высушен на фильтре током сухого воздуха; вес 1 *г* (69% от теорет.). От фильтрата отогнан растворитель и избыток спирта. Из остатка выделено 1,5 *г* (65,5% от теорет.) ди-н.пропоксититаноксида. Найдено: C 39,82; 39,62; H 7,75; 7,73; Ti 26,69; 26,84%. $(C_3H_7O)_2TiO$. Вычислено: C 39,58; H 7,75; Ti 26,30%. Найден мол. вес. 196; 195; вычислен мол. вес. 182.

Частоты колебания ИК-спектра поглощения заведомого ди-н.пропоксититаноксида и ди-н.пропоксититаноксида, полученного доалкоксилированием хлористого н.пропоксититаноксида.

Заведомо полученный	810, 890, 980, 1020, 1050, 1080, 1130, 1250, 1370—1384, 1470
Полученный доалкоксилированием	790, 890, 968, 1010, 1053, 1080, 1125, 1250, 1375, 1470

Действие четыреххлористого титана на диэтоксититаноксид. Опыт проведен так же, как при синтезе хлористого н.пропоксититаноксида. К 3,0 *г* (0,0195 *M*) диэтоксититаноксида, растворенного в 15 *мл* гексана, прибавлено 3,70 *г* (0,0185 *M*) четыреххлористого титана, растворенного в 5 *мл* гексана. Из реакционной смеси выделено вещество, растворимое в спиртах и при нагревании — в бензоле; т. пл. 125—129° с разложением. Выход близок к количественному. Найдено: C 16,72; 17,01; H 3,62; 3,58%. C_2H_5OTiO (с Cl при Ti). Вычислено: C 16,60; H 3,46%.

Доалкоксилирование хлористого этоксититаноксида этиловым спиртом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещено 3,97 *г* (0,050 *M*) пиридина, растворенного в 10 *мл* бензола, и 2,5 *г* (0,054 *M*) этилового спирта. Из

капельной воронки при энергичном перемешивании и охлаждении колбы льдом прилит по каплям раствор 6,26 *г* (0,043 *М*) хлористого этоксититаноксида в 5,6 *г* (0,123 *М*) этилового спирта и 10 *мл* бензола. В реакционную смесь в течение часа пропускался аммиак. Выпавший хлоргидрат пиридина отфильтрован и высушен на фильтре током сухого воздуха; вес 3,10 *г* (53% от теорет.). От фильтрата отогнан растворитель и избыток спирта. Из остатка выделено 3,66 *г* (55% от теорет.) диэтоксититаноксида. Найдено: С 30,85; 31,15; Н 6,03; 6,10; Ti 31,93; 31,55%. $(C_2H_5O)_2TiO$. Вычислено: С 31,19; Н 6,54; Ti 31,10%.

Переэтерификация хлористого этоксититаноксида н. бутиловым спиртом. 5,4 *г* хлористого этоксититаноксида растворено в 56 *г* н. бутилового спирта. Реакционная смесь нагрета в течение 1 часа на бане 70—80°. Затем медленно отогнан этиловый спирт и избыток бутилового при давлении 20—30 *мм*. Остаток — вязкое масло, для удаления следов бутилового спирта нагрето на бане 50—55° при 1 *мм* в течение 2 час. Через два дня масло закристаллизовывалось. Выход 92% (от теорет). Продукт трижды перекристаллизован из гексана, т. пл. 73—74°. Найдено: С 38,99; 38,83; Н 7,38; 7,69%. $\begin{matrix}C_4H_9O \\ Cl\end{matrix}\!\!>TiO\cdot C_4H_9OH$. Вычислено: С 38,94; Н 7,70%. Найден мол. вес 231; вычислен мол. вес 246,5.

Действие хлористого ацетила на ди-н.пропоксититаноксид. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещено 6,08 *г* (0,033 *М*) ди-н.пропоксититаноксида, растворенного в 20 *мл* гексана. При перемешивании и охлаждении колбы льдом медленно прилит раствор 2,58 *г* (0,033 *М*) хлористого ацетила в 20 *мл* гексана. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 30 мин. Через некоторое время выпало вязкое масло, которое отделено и нагрето для удаления следов растворителя при 10—15 *мм*, а затем при 2 *мм* на бане 50—60°. Остаток весил 2,52 *г*. После отгонки гексана выделено еще 4,24 *г* продукта. Вещество очищено высаживанием из раствора в четыреххлористом углероде (с добавкой 2,57 *г* пропилацетата) гексаном; т. пл. 78—84°. Найдено: С 30,66; 30,68; Н 5,74; 5,73%. $2\left(\begin{matrix}C_3H_7O \\ Cl\end{matrix}\!\!>TiO\right)\cdot CH_3COOC_3H_7$. Вычислено: С 31,50; Н 5,72%. В отдельной навеске определено содержание хлора. Найдено: Cl 16,57; 16,65%. Вычислено %: Cl 16,90; Найден мол. вес 249,228; вычислен мол. вес 209,5.

Действие хлора на ди-н.пропоксититаноксид. В трехгорлую колбу, находящуюся в бане при 0°, снабженную мешалкой, обратным холодильником и газовводной трубкой, внесено 16,24 *г* (0,0895 *М*) ди-н.пропоксититаноксида, растворенного в 60 *мл* петролейного эфира. Через раствор в течение 2 час. (до появления мути) пропускался хлор. Затем в реакционную смесь добавлено 5,35 *г* (0,0895 *М*) н.пропилового спирта. Выпал бесцветный кристаллический осадок. Вес высушенного током сухого воздуха осадка — 22,5 *г* (98,5% от теорет.). Продукт перекристаллизован из четыреххлористого углерода; т. пл. 86—87°. Найдено: С 27,94; 27,96; Н 6,38; 6,48; Ti 19,05; 19,05%. $Cl_2TiO\cdot 2C_3H_7OH$. Вычислено: С 28,23; Н 6,27; Ti 18,82%. Найден мол. вес 265,253; вычислен мол. вес 255.

Действие хлора на диизобутоксититаноксид. Опыт проведен, как предыдущий. Через раствор 22 *г* диизобутоксититаноксида в 30 *м* петролейного эфира пропущен ток хлора в течение 2,5 час. На утро выпавший осадок отфильтрован. Продукт перекристаллизован из четыреххлористого углерода; выход 10 *г* (34% от теорет.); т. пл. 92—94°. Найдено: С 33,49; 33,49; Н 6,98; 7,28; Cl 25,25; 24,97; Ti 16,67; 16,41%. $Cl_2TiO\cdot 2C_4H_9OH$. Вычислено: С 33,94; Н 7,12; Cl 25,05; Ti 16,92.

Взаимодействие ди-н.пропоксититаноксида с диметилдихлорсиланом. К 15,79 *г* (0,087 *M*) ди-н.пропоксититаноксида прибавлено 11,52 *г* (0,089 *M*) диметилдихлорсилана, при этом было замечено разогревание смеси. Содержимое колбы нагрето на бане при 100° в течение часа. Через некоторое время жидкость расслоилась. Нижний слой — чрезвычайно вязкая, тотчас же разлагающаяся от действия влаги воздуха жидкость — перегнан при 121—123° при 0,5 *мм*. Вследствие вязкости и неустойчивости вещества коэффициент преломления удалось измерить лишь ориентировочно: n_D^{20} 1,575. Найдено: С 30,05; 29,65; Н 5,63; 5,89; Cl 29,94; 30,03%. $(C_3H_7O)_2TiCl_2$. Вычислено: С 30,39; Н 5,90; Cl 29,90%.

Верхний слой — бесцветная маслянистая жидкость — дважды промыт водой для разложения примеси растворенного в нем двухлористого ди-н.пропоксититана и перегнан при 10^{-5} *мм*. Продукт перегонялся медленно в широком интервале температур (190—225°), однако коэффициент преломления от первого погона к последнему почти не изменился (от n_D^{20} 1,4065 до 1,4070). Найдено: С 32,61; 32,76; Н 8,53; 8,29; Si 38,18; 38,07%. $(CH_3)_2SiO$. Вычислено: С 32,38; Н 8,15; Si 37, 88%. Выход 5,45 *г* (84% от теорет.). Найден мол. вес 1800 (эбулиоскопическим методом в бензоле); вычислен мол. вес 74,18 (для мономера).

Взаимодействие ди-н.пропоксититаноксида с метилэтилдихлорсиланом. К 15,7 *г* (0,0865 *M*) ди-н. пропоксититаноксида прибавлено 12,2 *г* (0,0855 *M*) метилэтилдихлорсилана. Реакционная смесь нагрета в течение 1,5 часа на бане 100°, затем в нее добавлено 5,1 *г* (0,0855 *M*) н.пропилового спирта. Через некоторое время реакционная масса закристаллизовалась. Продукт перекристаллизован из диэтилового эфира. Найдено: С 36,24; 36,39; Н 7,67; 7,72; Ti 16,16; 16,12; Cl 23,59; 22,94%. $(C_3H_7O)_2TiCl_2 \cdot C_3H_7OH$. Вычислено: С 36,36; Н 7,46; Ti 16,13; Cl 23,90%. Выход перекристаллизованного продукта 69% (от теорет). Из маточника после промывания водой до отрицательной реакции на присутствие титана и галоида выделена бесцветная маслянистая жидкость. После двукратной перегонки при 10^{-5} *мм* получена медленно перегоняющаяся в широком интервале температур (выше 200°) жидкость. Найдено: С 40,97; 40,97; Н 9,07; 9,25; Si 31,71 32,03%. $(C_2H_5)(CH_3)SiO$. Вычислено: С 40,86; Н 9,15; Si 31,85%. Найден мол. вес 830 (эбулиоскопическим методом в бензоле); вычислен мол. вес 88 (для мономера).

Взаимодействие тетра-н.пропоксисилана с двойным соединением двухлористого титаноксида с. н.пропиловым спиртом. К 14 *г* (0,055 *M*) соединения двухлористого титаноксида с н.пропиловым спиртом прибавлено 17 *г* (0,064 *M*) тетра-н.пропоксисилана. Смесь нагрета в течение часа на бане 100—105°. По охлаждении выпали кристаллы (выход 72% от теорет.), которые перекристаллизованы дважды из гексана. Найдено: С 36,68; 36,34; Н 7,87; 7,54%. $(C_3H_7O)_2TiCl_2 \cdot C_3H_7OH$. Вычислено: С 36,36; Н 7,46%. В отдельной навеске методом полярографии определено содержание титана. Найдено: Ti 16,00; 16,22%; вычислено Ti 16,13%.

Из фильтрата выделено 2,08 *г* н.пропилового спирта, соответствующего по всем константам спирту, взятому в реакцию получения ди-н.пропоксититаноксида.

Получение ди-н.нонилоксититаноксида. 5,79 *г* ди-н.пропоксититаноксида растворено в 13,77 *г* н.нонилового спирта. Раствор нагрет в течение 45 мин. на бане 100—110°, затем медленно отогнана смесь пропилового и нонилового спиртов при 20—25 *мм* остаточного давления. В реакционную смесь добавлено еще 13,77 *г* нонилового спирта, и смесь спиртов медленно отогнана при 3 *мм*. Еще 2 раза повторена последняя

операция. Остаток в колбе после отгонки спиртов нагрет для удаления следов нонилового спирта на бане 100° в течение 2,5 час. при 1—2 *мм*, а затем при 10^{-5} *мм*. Найдено: C 61,65; 61,11; H 10,97; 10,95; Ti 13,44; 13,63%. $(C_9H_{19}O)_2TiO$. Вычислено: C 61,70; H 10,93; Ti 13,70%. Выход количественный; n_D^{20} 1,5109. Найден мол. вес 378; 322 (криоскопическим методом в бензоле); вычислен мол. вес 350.

Взаимодействие ди-н.пропоксититаноксида с диметилди-н.пропоксисиланом. Смесь 16,31 *г* (0,089 *М*) ди-н.пропоксититаноксида и 15,80 *г* (0,089*М*) диметилди-н.пропоксисилана, растворенных в гексане. кипятилась 4 часа. После отгонки растворителя и непрореагировавшего исходного диметилди-н.пропоксисилана из реакционной смеси при перегонке при 10^{-5} *мм* выделены два продукта. Первый продукт представляет собой подвижную жидкость с n_D^{20} 1,5135. Найдено: C 47,17; 47,32; H 9,21; 9,44%. $(C_3H_7O)_3Ti{-}O{-}Si(OC_3H_7)(CH_3)_2$. Вычислено: C 46,92; H 9,56%. Найден мол. вес 341; 360; вычислен мол. вес 358,4.

Полученное вещество при попытке перегнать его при 1 *мм* остаточного давления разложилось. При этом нами был выделен н.пропилортотитанат с т. кип. 140—141° (1,5—2 *мм*); n_D^{20} 1,4979. Литературные данные [8]: т. кип. 135—136° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4979.

Второй продукт — очень вязкая жидкость; n_D^{20} 1,5310. Найдено: C 44,34; 44,40; H 8,94; 8,88%. $(C_3H_7O)_3TiOSi(CH_3)_2OTi(OC_3H_7)_3$. Вычислено: C 44,44; H 8,59%. Найден мол. вес 573; вычислен мол. вес 541.

Взаимодействие диэтоксититаноксида с тетраэтоксититаном при соотношении реагентов 1 : 1. К 10,0 *г* (0,064 *М*) диэтоксититаноксида прилит раствор 14,8 *г* (0,064 *М*) тетраэтоксититана в 20 *мл* гексана. Реакционная смесь нагрета в течение 2,5 час. на бане при 65—70°; гексан отогнан; остаток перекристаллизован из этилового спирта; выход 44% от теорет. Найдено: C 36,11; 35,92; H 7,59; 7,63; Ti 26,49; 26,62%; $(C_2H_5O)_8Ti_3O_2$. Вычислено: C 35,82; H 7,52; Ti 26,81%. Т. пл. 93—101°. Литературные данные [4]: т. пл. 90—100°. Найден мол. вес 556; 526,8; вычислен мол. вес 536.

Взаимодействие диэтоксититаноксида с тетраэтоксититаном при соотношении реагентов 2 : 1. К 5,84 *г* (0,0379 *М*) диэтоксититаноксида, растворенного в смеси бензола и петролейного эфира, прибавлено 4,32 *г* (0,0189 *М*) тетраэтоксититана. Реакционная смесь нагрета на бане при 80—90° в течение 1,5 часа; растворитель отогнан, а остаток перекристаллизован из этилового спирта. Выход 4,2 *г* (42% от теорет.) Найдено: C 35,78; 35,77; H 7,54; 7,36; Ti26,65; 26,63%. $(C_2H_5O)_8Ti_3O_2$. Вычислено: C 35,82; H 7,52; Ti 26,81%. Т. пл. 93—98°. Литературные данные [4]: т. пл. 90—100°. Найден мол. вес 516;555 (криоскопическим методом в бензоле); вычислен мол. вес 536.

ВЫВОДЫ

1. Получены первые представители не известного ранее класса органических соединений, содержащих титан: хлористые этокси-, н.пропокси- и н.бутоксититаноксиды.

2. Действием хлора на ди-н.пропокси- и диизобутоксититаноксиды получены соединения состава: $Cl_2TiO \cdot 2n\text{-}C_3H_7OH$ и $Cl_2TiO \cdot 2i\text{-}C_4H_9OH$.

3. При взаимодействии диалкилдихлорсиланов с диалкоксититаноксидами происходит реакция обмена кратно связанного кислорода на два атома хлора

$$(n\text{-}C_3H_7O)_2TiO + Cl_2SiR_2 \rightarrow (n\text{-}C_3H_7O)_2TiCl_2 + [OSiR_2]_x$$

Аналогичная реакция происходит при действии тетра-н.пропоксисилана на соединение $Cl_2TiO \cdot 2n\text{-}C_3H_7OH$

$$Cl_2TiO \cdot 2n\text{-}C_3H_7OH + (C_3H_7O)_4Si \rightarrow Cl_2Ti(OC_3H_7)_2 \cdot n\text{-}C_3H_7OH + \\ + n\text{-}C_3H_7OH + [OSi(OC_3H_7\text{-}n)_2]_x$$

4. При присоединении диметилди-н.пропоксисилана к ди-н.пропоксититаноксиду получены вещества строения

$$(C_3H_7O)_3Ti-O-Si(CH_3)_2(OC_3H_7)$$

$$(C_3H_7O)_3Ti-O-Si(CH_3)_2-O-Ti(OC_3H_7)_3$$

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
23.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и О. В. Ногина, Докл. АН СССР **117**, 249 (1957).
2. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова и В. С. Этлис, Докл. АН СССР **122**, 618 (1958).
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и О. В. Ногина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 518.
4. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина и Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР **85**, 571 (1952).
5. D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. **1955**, 721
6. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина и В. А. Дубовицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1496.
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и О. В. Ногина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 1037.
8 О. В. Ногина, Диссертация, М., 1952.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Е. И. ВАСИЛЬЕВА и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ДЕЙСТВИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ $CCl_2=CCl$ ГРУППУ

Ранее нами было показано, что при действии безводной азотной кислоты на соединения, содержащие трихлорметильную группу, образуются карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и исходные трихлорметильные соединения [1]. Как известно, действие концентрированной серной кислоты как на соединения, содержащие CCl_3 группу, так и на соединения с $CCl_2=CH$ группой приводит к получению соответствующих карбоновых кислот. В отличие от серной кислоты азотная кислота с соединениями, содержащими $CCl_2=CH$ группу, реагирует с получением в основном нейтральных продуктов наряду с образованием α-хлоркарбоновых кислот с выходом 10—16% от теорет. [2].

Действие азотной кислоты на соединения с $CCl_2=CCl$ группой описано в литературе на простейших представителях галоидированных этиленов, причем только тетрахлорэтилен и тетрабромэтилен дают продукты кислого характера [3, 4]. Трихлорэтилен при нагревании с концентрированной азотной кислотой в качестве главного продукта реакции дает дихлординитрометан и немного хлорпикрина [5].

Нами исследовано отношение к безводной азотной кислоте 1,1,2,4-тетрахлорбутена-1, 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1, 1,1,2,6-тетрахлоргексена-1, 1,1,2,7-тетрахлоргептена-1 и 1,1,2,8-тетрахлороктена-1. Исходные соединения четного ряда были получены реакцией теломеризации этилена с тетрахлорэтиленом в условиях, описанных Несмеяновым, Фрейдлиной и Белявским [6]. 1,1,2,5-Тетрахлорпентен-1 и 1,1,2,7-тетрахлоргептен-1 получены из 1,1,1,5- и 1,1,1,7-тетрахлоралканов путем ряда превращений [7] (дегидрохлорированием, хлорированием и снова дегидрохлорированием полученных продуктов).

Мы нашли, что азотная кислота уд. веса 1,517 взаимодействует с указанными выше непредельными полихлоруглеводородами, содержащими трихлорвинильную группу, уже на холоду; реакция происходит с сильным разогреванием, наблюдается выделение окислов азота. В результате были получены с удовлетворительными выходами α,α,γ-трихлормасляная, α,α,δ-трихлорвалериановая, α,α,ω-трихлоркапроновая, α,α,ω-трихлорэнантовая и α,α,ω-трихлоркаприловая кислоты. Наряду с кислотами наблюдалось образование небольших количеств нейтральных веществ, строение которых не устанавливалось.

Синтезированные кислоты охарактеризованы получением их хлорангидридов, амидов и для некоторых кислот — их анилидов и этиловых эфиров. Все полученные амиды являются кристаллическими веществами. Из перечисленных трихлоркарбоновых кислот в литературе описаны лишь α,α,γ-трихлормасляная [8] и α,α,δ-трихлорвалериановая [9] кислоты.

α,α,δ-Трихлорвалериановая кислота получена в результате сопряженного хлорирования 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 в среде уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути. По своим константам кислоты,

полученные из 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 сопряженным хлорированием и действием азотной кислоты, идентичны. α,α,γ-Трихлормасляная кислота полученная нами, является жидкостью; описанная α,α,γ-трихлормасляная кислота является кристаллическим веществом с т. пл. 73—75°. В связи с этим противоречием α,α,γ-Трихлормасляная кислота была нами синтезирована окислением 1,1,2,4-тетрахлорбутена-1 кислородом при температуре 140—150° и освещении ультрафиолетовым светом. Полученная этим путем кислота оказалась идентичной с кислотой, полученной действием азотной кислоты на тетрахлорбутен.

Известно, что окисление кислородом соединений, содержащих группы $CCl_2{=}CH$ [10] или $CCl_2{=}CCl$ [11] приводит к α-хлор- или α,α-дихлоркарбоновым кислотам. Вероятно, твердая трихлормасляная кислота имеет другое строение; она была получена посредством присоединения хлористого водорода к α,γ-дихлоркротоновому альдегиду с последующим окислением трихлормасляного альдегида азотной кислотой [8]. Приписывая полученному соединению строение α,α,γ-трихлормасляной кислоты, автор тем самым предполагает, что присоединение хлористого водорода к дихлоркротоновому альдегиду прошло вопреки правилу Марковникова в его обобщенном виде, что является сомнительным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие азотной кислоты на 1, 1, 2, 4-тетрахлорбутен-1. 50 *г* тетрахлорбутена были прибавлены при перемешивании и при охлаждениии к 50 *мл* азотной кислоты уд. веса 1,517. Реакционная смесь нагрета в течение часа до 45—50°, затем разложена водой и экстрагирована эфиром. Эфирная вытяжка промыта водой и раствором соды для отделения кислых продуктов. При перегонке кислой функции (30,2 *г*) получено 26,3 *г* α, α, γ-трихлормасляной кислоты с т. кип. 92—101° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4913; выход 53% от теорет. После повторной перегонки т. кип. 92° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4922; d_4^{20} 1,5092. Найдено *MR* 36,82; вычислено *MR* 36,82. Найдено: С 24,95; 25,04; Н 2,63; 2,55%. $C_4H_5Cl_3O_2$. Вычислено: С 25,09; Н 2,63%.

Хлорангидрид α, α, γ-трихлормасляной кислоты получен действием PCl_5 на кислоту и имеет т. кип. 83° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4895; d_4^{20} 1,5008. Найдено *MR* 40,40; вычислено *MR* 40,52.

Анилид — т. пл. 90° (из гептана). Найдено: С 44,94; 44,93; Н 3,64; 3,50 N 5,69; 5,60%. $C_{10}H_{10}Cl_3NO$. Вычислено: С 45,05; Н 3,79; N 5,25%.

Амид—т. пл. 54—55° (из гептана). Найдено: С 25,18; 25,16; Н 3,31; 3,21; N 7,47; 7,65%. $C_4H_6Cl_3NO$. Вычислено: С 25,22; Н 3,18; N 7,35%.

Этиловый эфир — т. кип. 78° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4679; d_4^{20} 1,3312. Найдено *MR* 45,83; вычислено *MR* 46,04. Найдено: С 32,22; 32,09; Н 3,85; 3,88%. $C_6H_9Cl_3O_2$. Вычислено: С 32,83; Н 4,13%.

Литературные данные для этилового эфира α, α, γ-трихлормасляной кислоты [12]: т. кип. 62—64° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,3080.

Действие азотной кислоты на 1, 1,2,5-тетрахлорпентен-1. Опыт проведен как предыдущий. В реакции взято 47,7 *г* тетрахлорпентена и 47 *мл* азотной кислоты. При перегонке кислой фракции (17 *г*) получено 13,2 *г* (30% от теорет.) α, α, δ-трихлорвалериановой кислоты с т. кип. 131—133° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4948; d_4^{20} 1,4519. После повторной перегонки кислота имела т. кип. 113—118° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4945; d_4^{20} 1,4480. Найдено *MR* 41,34; вычислено *MR* 41,43. Найдено: С 29,19; 29,31; Н 3,72; 3,71%. $C_5H_7Cl_3O_2$. Вычислено: С 29,22; Н 3,43%. Литературные данные для α, α, δ-трихлорвалериановой кислоты [8]; т. кип. 117° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 1,4475.

Хлорангидрид — т. кип. 117—119° (21 *мм*); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,4422. Найдено *MR* 45,05; вычислено *MR* 45,14.

Амид — т. пл. 46° (из гептана + бензол). Найдено: С 29,36; 29,36, Н 3,64; 3,91; N 6,86, 6,70%. $C_5H_8Cl_3NO$. Вычислено: С 29,36; Н 3,94; N 6,85%. Получено также 13,2 *г* нейтральной фракции.

Действие азотной кислоты на 1,1,2,6-тетрахлоргексен-1. В реакцию взято 41 *г* тетрахлоргексена и 40 *мл* HNO_3. Условия проведения опыта и обработка описаны в первом опыте. При перегонке кислой фракции (27,5 *г*) получено 24,9 *г* αα, ω-трихлоркапроновой кислоты с т. кип. 123—132° (1,5 *мм*); n_D^{20}1,4929. Кислота при стоянии закристаллизовалась. Выход 61% от теорет. После перекристаллизации из гептана т. пл. 46°. Найдено: С 32,54; 32,50; Н 4,12; 4,12%. $C_6H_9Cl_3O_2$. Вычислено: С 32,83; Н 4,13%.

Хлорангидрид—т. кип. 94° (3 *мм*); n_D^{20}1,4906; d_D^{20}1,3849. Найдено *MR* 49,72; вычислено *MR* 49,75.

Амид—т. пл. 64—65° (из гептана). Найдено: С 32,85; 32,85; Н 4,53; 4,46; N 6,34; 6,52%. $C_6H_{10}Cl_3NO$. Вычислено: С 32,98; Н 4,61; N 6,41%.

Анилид—т.пл. 69° (из гептана). Найдено: С 49,11; 49,09; Н 4,77; 4,81; N 4,90; 4,89%. $C_{12}H_{14}Cl_3NO$. Вычислено: С 48,92; Н 4,79; N 4,75%.

Этиловый эфир—т. кип. 112° (3 *мм*); n_D^{20}1,4710; d_4^{20}1,2518. Найдено *MR* 55,28; вычислено *MR* 55,40. Найдено: С 38,53; 38,57; Н 5,15; 5,15%. $C_8H_{13}Cl_3O_2$. Вычислено: С 38,81; Н 5,29%. Литературные данные для этилового эфира α, α, ω-трихлоркапроновой кислоты [12]; т. кип. 104—108° (3 *мм*); n_D^{20}1,4748; d_4^{20}1,272.

Из реакционной смеси выделено также 8,3 *г* нейтральной фракции, которая не исследовалась.

Действие азотной кислоты на 1,1,2,7-тетрахлоргептен-1. Из 49,2 *г* тетрахлоргептена в условиях, описанных выше, получено 35 *г* α, α, ω-трихлорэнантовой кислоты. Выход 72% от теорет. После повторной перегонки т. кип. 140—142° (1 *мм*); n_D^{20}1,4905; d_4^{20}1,3335. Найдено *MR* 50,63; вычислено *MR* 50,66. Найдено: С 35,98; 35,97; Н 5,05; 5,06%. $C_7H_{11}Cl_3O_2$. Вычислено: С 36,00; Н 4,75%.

Хлорангидрид α, α, ω-трихлорэнантовой кислоты имеет т. кип. 83 — 84° (1 *мм*); n_D^{20}1,4880; d_4^{20}1,3383. Найдено *MR* 54,24; вычислено *MR* 54, 01.

Амид—т.пл 61° (из гептана). Найдено: С 35,91; 36,03; Н 5,09; 5,16; N 6,02; 6,01%. $C_7H_{12}Cl_3ON$. Вычислено: С 36,15; Н 5,20; N 6,02%. Из реакционной смеси получено 3,2 *г* нейтральной фракции.

Действие азотной кислоты на 1,1,2, 8-тетрахлороктен-1. Из 49,6 *г* тетрахлороктена-1* в условиях, описанных в первом опыте, получено 32,1 *г* кислых продуктов, из которых выделено 14,1 *г* α, α, ω-трихлоркаприловой кислоты (28% от теорет.) с т. кип. 136—139° (1 *мм*); n_D^{20}1,4898; d_4^{20}1,2940. Найдено *MR* 55,29; вычислено *MR* 55,38. Найдено: С 38,42; 38,28; Н 5,43; 5,36%. $C_8H_{13}Cl_3O_2$. Вычислено: С 38,81; Н 5,29%. Получено 11,0 *г* остатка; при этерификации этого остатка этиловым спиртом получено 4,8 *г* этилового эфира α, α, ω-трихлоркаприловой кислоты с т. кип. 112° (0,5 *мм*); n_D^{20}1,4700; d_4^{20}1,1898. Найдено *MR* 64,63; вычислено *MR* 64,63. Найдено: С 43,73; 43,81; Н 6,12; 6,06%. $C_{10}H_{17}Cl_3O_2$. Вычислено: С 43,58; Н 6,21%. Общий выход трихлоркаприловой кислоты составляет 37% от теорет.

Хлорангидрид α, α, ω-трихлоркаприловой кислоты имеет т. кип. 171—173° (3 *мм*); n_D^{20}1,4870; d_4^{20}1,3004. Найдено *MR* 58,83; вычислено *MR* 58,99.

Амид — т. пл. 38—39° (из гептана). Найдено: С 38,69; 38,77; Н 5,74; 5,64; N 5,69; 5,70%. $C_8H_{14}Cl_3NO$. Вычислено: С 38,97; Н 5,72; N 5,68%.

---

* В данном случае для исследования была взята фракция тетрахлороктена, кипящая в широких пределах температуры, полученная реакцией теломеризации этилена с тетрахлорэтиленом [6].

Анилид — т. пл. 53—54° (из гептана). Найдено: С 51,87; 52,05; Н 5,59; 5,64; N 4,30; 4,40%. $C_{14}H_{18}Cl_3NO$. Вычислено: С 52,11; Н 5,62; N 4,34%.

Окисление 1,1,2,4-тетрахлорбутена-1 кислородом. При окислении 62,2 *г* тетрахлорбутена кислородом при нагревании до 140—150° и освещении ультрафиолетовым светом получено 17 *г* α,α,γ-трихлормасляной кислоты с т. кип. 100—110° (2 *мм*), которая после повторной перегонки (15,5 *г*, 25% от теорет.) имела т. кип. 91—94° (1 *мм*); n^{20}_D 1,4938; d_4^{20} 1,5147. Амид — т. пл. 54—55°. Смешанная проба с амидом α,α,γ-трихлормасляной кислоты, полученной при действии азотной кислоты на 1,1,2,4-тетрахлорбутен-1, депрессии температуры плавления не дала.

ВЫВОДЫ

1. Соединения, содержащие $CCl_2{=}CCl$ группу при действии концентрированной азотной кислоты, гладко превращаются в α,α,ω-трихлоркарбоновые кислоты. Этим путем получены α,α,γ-трихлормасляная, α,α,δ-трихлорвалериановая, α,α,ω-трихлоркапроновая, α,α,ω-трихлорэнантовая и α,α,ω-трихлоркаприловая кислоты.

2. Осуществлено окисление 1,1,2,4-тетрахлорбутена-1 кислородом при освещении ультрафиолетовым светом с получением α,α,γ-трихлормасляной кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева, Докл. АН СССР **100**, 85 (1955); Е. И. Васильева и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 35.
2. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1064.
3. I. W. Nef, Liebigs Ann. Chem. **308**, 324 (1899).
4. H. Biltz, Ber. **35**, 1533 (1902).
5. R. B. Burrows, L. Hunter, J. Chem. Soc. **1932**, 1357.
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Б. Белявский, Докл. АН СССР, **122**, 821 (1958).
7. Л. И. Захаркин, Докторская диссертация, М., 1958.
8. K. Natterer, Monatsh. Chem. **5**, 251 (1884).
9. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 152.
10. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Авт. свид. 98449 (1954).
11. Пат. США 2292129; Chem. Abstrs **37**, 656 (1943); Герм. пат. 391674; Chem. Zbl. **1924**, II, 888.
12. Пат. США 2485100; Chem. Abstrs **44**, 7346 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Б. А. АРБУЗОВ, Н. А. ПОЛЕЖАЕВА и В. С. ВИНОГРАДОВА

О ДЕЙСТВИИ ДИЭТИЛФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ НА ПАРАХИНОН И α-НАФТОХИНОН

Диалкилфосфористые кислоты под влиянием катализаторов основного характера присоединяются к α,β-непредельным кетонам [1]. Можно было ожидать подобного присоединения и к *p*-хинонам. В патенте Лэдда и Гервея [2] указывается. что при нагревании *p*-хинонов с диалкилфосфитами в присутствии катализаторов основного характера получаются продукты присоединения, имеющие, вероятно, структуру 2-диалкилфосфонгидрохинонов. Для *p*-хинона продукт присоединения диэтилфосфористой кислоты (1 *M* : 1 *M*) описывается в виде желтой жидкости с n_D^{20} 1,4492. Продукт присоединения диэтилфосфористой кислоты к α-нафтохинону имеет т. пл. 97—99°.

Присоединение диалкилфосфитов к *p*-хинонам можно представить следующей схемой

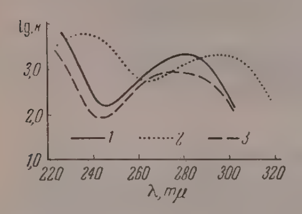
Имеется, однако, и другая возможность взаимодействия диалкилфосфитов с хинонами

На возможность такого рода взаимодействия указывают реакции трифенилфосфина [3] и триалкилфосфитов [4] с хинонами. В недавнем патенте Дифенбаха [5] указывается на получение оксиарилдиалкилфосфатов действием диалкилфосфитов на хиноны в присутствии алкоголятов щелочных металлов и триэтиламина.

В настоящем сообщении приводятся некоторые данные, полученные нами по взаимодействию *p*-хинона и α-нафтохинона с диэтилфосфористой кислотой в присутствии алкоголята натрия. В случае *p*-хинона нами был получен продукт, который удалось перегнать в высоком вакууме. Выделенное соединение представляет почти бесцветную вязкую жидкость со следующими константами: I — т.кип. 172,5 — 173° (0,01 *мм*); n_D^{20} 1,5025; d_0^{20} 1,2273; II — т. кип. 171—174° (0,01 *мм*); n_D^{20} 1,5020; d_0^{20} 1,2313. Найдено *MR* 59,26; 59,02. $C_{10}H_{15}O_5P$. Вычислено *MR* 58,81.

Ацетилирование продукта хлористым ацетилом с молекулярной перегонкой полученного продукта реакции и последующей перегонкой в глубоком вакууме дало соединение со следующими константами: т. кип. 113—115° (0,035 *мм*); n_D^{20}1,4841; d_{20}^{20}1,2049; найдено *MR* 68,67. $C_{12}H_{17}O_6P$. Вычислено *MR* 68,17.

По анализу полученное вещество отвечало моноацетату диэтилфосфорного эфира гидрохинона *. При омылении его соляной кислотой был получен гидрохинон и фосфорная кислота. Легкий гидролиз продукта присоединения диэтилфосфористой кислоты к *p*-хинону на гидрохинон и фосфорную кислоту и получение из него моноацетата, а не диацетата, как это можно было ожидать в случае строения (I), указывают, что он имеет структуру эфира фосфорной кислоты (II).



Фиг. 1. УФ-спектры поглощения растворов в CH_3OH:

1 — продукта присоединения диэтилфосфористой кислоты к *p*-хинону; *2* — то же с добавлением CH_3ONa; *3* — продукта присоединения хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты к гидрохинону

Нами была произведена попытка синтеза эфира (II) действием хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты на гидрохинон в присутствии триэтиламина. При перегонке в высоком вакууме были получены фракции, близкие по анализу к ожидаемому моноэфиру (II). Фракция I, т. кип. 148—157° (0,01 *мм*); n_D^{20}1,4981; d_0^{20} 1,2176; найдено *MR* 59,29. $C_{10}H_{15}O_5P$. Вычислено *MR* 58,81. Фракция II, т. кип. 156—159° (0,01 *мм*); n_D^{20} 1,4857; d_0^{20} 1,2180; найдено *MR* 58,01. $C_{10}H_{15}O_5P$. Вычислено *MR* 58,81.

Однако близкая по точке кипения вышекипящая фракция содержала значительно больше фосфора. Очевидно, в ней присутствовал диэфир гидрохинона и диэтилфосфорной кислоты. Полученный моноэфир легко омыляется на гидрохинон и фосфорную кислоту. Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов в метиловом спирте продукта присоединения диэтилфосфористой кислоты к *p*-хинону и фракции, отвечающей моноэфиру (II), полученной при действии хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты на гидрохинон **, представлены на фиг. 1 и имеют общий характер (кривая *1* и *3* соответственно). В присутствии алкоголята натрия происходит смещение поглощения в сторону больших длин волн при сохранении общего характера спектра (кривая *2*) и появляется максимум поглощения в области 240 мμ. Близость спектра поглощения в присутствии алкоголята к спектру гидрохинона [6] указывает на возможность омыления продукта в щелочной среде.

Таким образом, полученные данные указывают, что продукт присоединения диэтилфосфористой кислоты к *p*-хинону имеет строение монодиэтилфосфорного эфира гидрохинона (II).

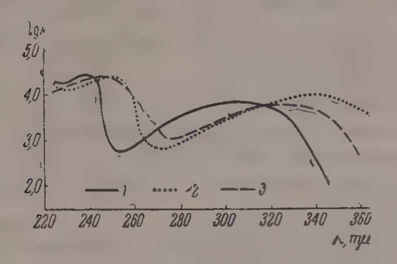
При действии диэтилфосфористой кислоты на α-нафтохинон в среде диоксана был выделен продукт присоединения в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 101—102° ***. Спектр поглощения его в ультрафиолете представлен на фиг. 2. Сравнение УФ-спектров растворов в метиловом спирте полученного продукта (кривая *1*) и нафтогидрохинона (кривая *3*) показывает, что введение фосфонгруппы, как и в случае продукта присоединения диэтилфосфористой кислоты к *p*-хинону (см. фиг. 1), смещает поглощение в сторону меньших длин волн. В щелоч-

* Следует указать, что ацетилирование идет не гладко и в продуктах реакции (особенно без предварительной молекулярной перегонки) при перегонке выпадают кристаллы диацетата гидрохинона с т. пл. 121°.

** Препарат не был аналитически чистым.

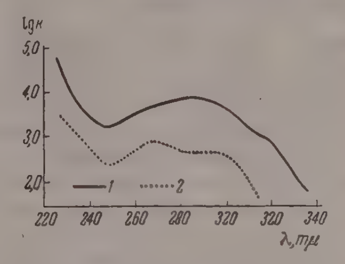
*** С хлорным железом в спиртовом растворе дает красно-вишневое окрашивание, переходящее в лиловый цвет.

ной среде спектр продукта (III) (кривая *2*) близок к спектру нафтогидрохинона (кривая *3*), что указывает на процесс омыления. При омылении его соляной кислотой получается 1,4-диоксинафталин и фосфорная кислота. Ацетилирование продукта с т. пл. 101—102° хлористым ацетилом привело к получению моноацетата с т. кип. 199—202°



Фиг. 2. УФ-спектры поглощения растворов CH_3OH:

1 — продукта взаимодействия диэтилфосфористой кислоты и α-нафтохинона; *2* — то же с добавлением CH_3ONa; *3* — нафтогидрохинона



Фиг. 3. УФ-спектры поглощения растворов в CH_3OH моноацетатов продуктов присоединения диэтилфосфористой кислоты:

— к α-нафтохинону; *2* — к *p*-хинону

(0,3 *мм*); n_D^{20} 1,5383; d_0^{20}1,2277; найдено *MR* 86,24. $C_{16}H_{19}O_6P$. Вычислено *MR* 86,33 *. Спектр поглощения его представлен на фиг. 3. Как видно из фиг. 3, спектр поглощения моноацетата продукта (III) (кривая *1*) имеет общий характер с моноацетатом продукта (II) присоединения диэтилфосфористой кислоты к *p*-хинону (кривая *2*), а также со спектром диацетата гидрохинона [6].

При омылении ацетата получен 1,4-диоксинафталин и фосфорная кислота. Образование моноацетата и легкость омыления до 1,4-диоксинафталина указывают на строение продукта с т. пл. 101—102° как моноэфира 1,4-диоксинафталина и диэтилфосфорной кислоты

$$\text{(α-нафтохинон)} + HP(O)(OC_2H_5)_2 \longrightarrow \text{(1-}O{-}P(O)(OC_2H_5)_2\text{-4-OH-нафталин)} \quad \text{(III)}$$

Попытки синтезировать эфир действием хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты на 1,4-диоксинафталин не увенчались успехом. Была получена смолистая масса, перегнать которую в высоком вакууме не удалось. Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что присоединение диэтилфосфористой кислоты, как в случае *p*-хинона, так и в случае α-нафтохинона, приводит к образованию смешанного эфира диэтилфосфорной кислоты и соответственно гидрохинона и 1,4-диоксинафталина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие диэтилфосфористой кислоты на *p*-хинон. К смеси 7 *г* хинона и 9 *г* диэтилфосфористой кислоты прибавлено по каплям 15 капель насыщенного раствора метилата натрия в спирте. При прибавлении каждой капли наблюдалось разогревание. Смесь нагревалась на водяной бане при температуре ~95° в течение 3 час. Полученная густая

---

* Экзальтация нафталинового кольца 2,82.

темного цвета масса нейтрализовалась уксусной кислотой и перегонялась в глубоком вакууме. При перегонке была получена почти бесцветная вязкая жидкость (9,3 *г*), из них: 2,5 *г* с т. кип. 172,5—173° (0,01 *мм*); n_D^{20} 1,5025; d_0^{20}1,2273. Найдено *MR* 59,26. $C_{10}H_{15}O_5P$. Вычислено *MR* 58,81 и 6,8 *г* с т. кип. 171—174° (0,01 *мм*); n_D^{20}1,5020; d_0^{20}1,2313; найдено *MR* 59,02. $C_{10}H_{15}O_5P$. Вычислено *MR* 58,81. Найдено: P 12,56; 12,35%. $C_{10}H_{15}O_5P$. Вычислено: P12,59%.

После перегонки при 0,5 *мм* т. кип. 176—180°; n_D^{20}1,4997; d_0^{20}1,2110. При повторном опыте из 11,9 *г* хинона и 15,2 *г* диэтилфосфористой кислоты получено 8 *г* вещества с т. кип. 169—170° (0,02 *мм*); n_D^{20}1,5036; d_0^{20}1,2156; найдено *MR* 59,917. $C_{10}H_{15}O_5P$. Вычислено *MR* 58,81. Найдено: P 12,64; 12,57%. Вычислено: P 12,59%.

Омыление продукта. 2,3 *г* вещества нагревались с обратным холодильником 24 часа с 25 *мл* разведенной соляной кислоты (1:1). После удаления воды в вакууме выделено 1,2 *г* гидрохинона с т. пл 169—170°; смешанная проба имеет т. пл. 169—170°. Из жидкой части действием фенилгидразина был получен фосфорнокислый фенилгидразин. Температура плавления после перекристаллизации 158—159°; температура плавления смешанной пробы 158—159°.

Ацетилирование продукта. К 4 *г* монодиэтилфосфорного эфира гидрохинона прибавлено 2,9 *г* свежеперегнанного хлористого ацетила (на 1 *M* эфира 2 *M* хлористого ацетила), при этом наблюдалось небольшое разогревание. Смесь нагревалась на водяной бане 1 час ~50° и еще 1 час на кипящей водяной бане. Полученная густая бесцветная жидкость была подвергнута молекулярной перегонке, а затем перегонке в высоком вакууме из колбы Арбузова. Вначале вместе с жидкостью перегоняются кристаллы (диацетат гидрохинона, т. пл. 120—121°). Получено 1,5 *г* моноацетата диэтилфосфорного эфира гидрохинона с т. кип. 113—115° (0,035 *мм*); n_D^{20}1,4841; d_{20}^{20}1,2049; найдено *MR* 68,67. $C_{12}H_{17}O_6P$. Вычислено *MR* 68,17. Найдено: P 10,81; 11,15%. Вычислено: P 10,76%.

0,4 *г* моноацетата диэтилфосфорного эфира гидрохинона кипятилось с 10 *мл* HCl (1:1). После многократного выпаривания на водяной бане твердый осадок был отделен. Ввиду малых количеств гидрохинон идентифицировался через получение хингидрона. Получены черные кристаллы с т. пл. 168—170°. По литературным данным т. пл. 171°. Из жидкой части получен фосфорнокислый фенилгидразин с т. пл. 157,5—158°; смешанная проба имеет т. пл. 158°.

Взаимодействие гидрохинона с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты. К раствору 16 *г* гидрохинона в 200 *мл* сухого эфира прибавлено 14,5 *г* триэтиламина. Происходило разогревание и выпадение осадка. При прибавлении 25 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты наблюдалось небольшое разогревание и изменение характера осадка. Раствор приобрел сине-фиолетовую окраску. Содержимое колбы нагревалось на водяной бане 2,5 часа. Осадок солянокислого триэтиламина был отфильтрован (18 *г*). После отгонки эфира остаток перегонялся в высоком вакууме. Были получены следующие фракции: I—т. кип. 148—157° (0,01 *мм*); n_D^{20}1,4981; d_0^{20}1,2176; найдено *MR* 59,29. $C_{10}H_{15}O_5P$. Вычислено *MR* 58,81. Найдено: P 12,14; 12,06%. Вычислено: P 12,59%. II—т.кип. 156—159° (0,01 *мм*). n_D^{20}1,4857; d_0^{20}1,2180; найдено *MR* 58,01. $C_{10}H_{15}O_5P$. Вычислено *MR* 58,81. Найдено: P 14,36; 14,75%. Вычислено: P 12,59%.

Омыление. 5 *г* фракции 148—157 °(0,01 *мм*) омылялись кипячением с разведенной соляной кислотой (1 : 1). Получено 2,4 *г* гидрохинона с т. пл. 170—171°; при прибавлении к жидкому остатку, после многократного упаривания фильтрата, фенилгидразина получен фосфорнокислый фенилгидразин с т. пл. 159—160°.

Ацетилирование. 2 *г* фракции с т. кип. 148—157° (0,01 *мм*) нагревались на водяной бане 1,5 часа с 1,8 *г* хлористого ацетила, затем был включен водоструйный вакуум и нагревание продолжалось еще 1 час. По охлаждении содержимое колбы закристаллизовалось. Кристаллы после отделения от небольшой жидкой части были перекристаллизованы из спирта и оказались диацетатом гидрохинона (т. пл. 119—120°). Жидкую часть перегнать не удалось.

Взаимодействие α-нафтохинона с диэтилфосфористой кислотой. α-Нафтохинон (8,7 *г*) и диэтилфосфористая кислота (7,5 *г*) были растворены в 20 *мл* диоксана, и к раствору было прибавлено 25 капель насыщенного раствора этилата натрия. От первых 5—7 капель произошло разогревание до 75—80°. При дальнейшем прикапывании разогревания не происходило. Под конец содержимое колбы нагревалось на водяной бане при 80° полчаса. После охлаждения была прибавлена уксусная кислота (1 *мл*) и содержимое колбы вылито в воду. Темно-коричневый слой постепенно закристаллизовался в крупинки коричневого цвета. После отделения, промывки водой и двух перекристаллизаций из эфира в патроне были получены кристаллы слабо-розового цвета с т. пл. 99—101,5°. После перекристаллизации из эфира с животным углем были получены хорошо ограненные бесцветные кристаллы с т. пл. 101—102°. Найдено: Р 10,59; 10,63%. $C_{14}H_{17}O_5P$. Вычислено: Р 10,47%. С хлорным железом спиртовый раствор вещества дает красно-вишневое окрашивание, переходящее в лиловый цвет.

Омыление продукта с т. пл. 101—102°. 1,5 *г* вещества в течение 8 час. нагревались с 20 *мл* разбавленной соляной кислоты (1 : 1). Образовавшийся хлопьевидный осадок после перекристаллизации из воды имел т. пл. 177—179° и не дал депрессии с 1,4-диоксинафталином. Из водной части после выпаривания и обработки фенилгидразином был получен фосфорнокислый фенилгидразин с т. пл. 154—155°.

Получение ацетата. К 1,2 *г* продукта с т. пл. 101—102° было прилито 0,8 *г* хлористого ацетила. Колбочка нагревалась на водяной бане 20 мин. После перегонки получено 0,9 *г* вещества с т. кип. 199—202° (0,3 *мм*); n_D^{20} 1,5383; d_0^{20}1,2277; найдено *MR* 86,24. $C_{16}H_{19}O_6P$. Вычислено *MR* 86,33 *. Вычислено: Р 9,14%. Найдено: Р 9,44; 9,53%.

Омыление моноацетата. 1,1 *г* вещества кипятились с 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1) 2 часа; хлопьевидный осадок после перекристаллизации из воды имел т. пл. 181—183°. Смешанная проба с 1,4-диоксинафталином имеет т. пл. 181—183°. Из водного слоя с фенилгидразином был получен фосфорнокислый фенилгидразин с т. пл. 153—154°

ВЫВОДЫ

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к *p*-хинону и к α-нафтохинону в присутствии алкоголята натрия приводит к образованию монодиэтилфосфорного эфира гидрохинона и α-нафтогидрохинона соответственно.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
16.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, Ж. общ. химии **21**, 382 (1951); А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии **22**, 462 (1952) и др.
2. E. C. Ladd, M. R. Harvey, Пат. США 2609376; Chem. Abstrs. **47**, 7540 (1953).
3. F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5614 (1956).
4. F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Org. Chem. **22**, 856 (1957); **23**, 778 (1958).
5. E. Diefenbach, Пат. ФРГ 937956; РЖ. хим. **1958**, 15469, II.
6. Е. М. Ворошин, Изв. АН СССР, серия физ. **17**, 717 (1953).

* Экзальтация нафталинового кольца 2,82.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

К. А. АНДРИАНОВ, В. Е. НИКИТЕНКОВ и Н. Н. СОКОЛОВ

СИНТЕЗ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПАРАДИБРОМБЕНЗОЛА

В предыдущем сообщении [1] нами был описан синтез линейных соединений с фениленсилоксанными цепями молекул. В настоящей работе нами проведены синтезы на основе парадибромбензола с целью получения и дальнейшего превращения кремнеорганических соединений, содержащих бром и в пара-положении у фенила.

При изучении реакции *p*-дибромбензола с магнием и триметилхлорсиланом, а также с метилфенилдихлорсиланом были выделены новые соединения, свойства которых приведены в таблице. Реакция *p*-дибромбензола, магния и триметилхлорсилана, как показали наши опыты, протекает с образованием *p*-бромфенилмагнийбромида и *p*-димагнийдибромбензола по схеме

$$2Br-C_6H_4-Br + 3Mg \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Br-C_6H_4-MgBr + BrMg-C_6H_4-MgBr$$

Это подтверждается тем, что при разложении магнийпроизводных *p*-дибромбензола триметилхлорсиланом образуются одновременно триметил-*p*-бромфенилсилан и 1,4-бис-(триметилсилан)бензол по схеме

$$Br-C_6H_4-MgBr + BrMg-C_6H_4-MgBr + 3(CH_3)_3SiCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3MgClBr + Br-C_6H_4-Si(CH_3)_3 + CH_3-Si(CH_3)_2-C_6H_4-Si(CH_3)_2-CH_3$$

Последний является кристаллическим соединением, тогда как описанный в литературе [2] 1,4-бис-(триэтилсилан)бензол представляет собой жидкость. Судя по выходу триметил-*p*-бромфенилсилана и 1,4-бис-(триметилсилан)бензола, реакция образования *p*-димагнийдибромбензола протекает с значительно меньшей скоростью, так как выход 1,4-бис-(триметилсилан)бензола составляет 11,8, а триметил-*p*-бромфенилсилана 52%. Суммарный выход этих соединений равен 63,8% от теорет.

При разложении магнийорганических соединений, полученных из *p*-дибромбензола и магния, метилфенилдихлорсиланом был выделен метилфенилхлор-*p*-бромфенилсилан с выходом 25,8%. Интересно отметить, что хлор в метилфенилхлор-*p*-бромфенилсилане замещается на алкоксигруппу на 92% при нагревании этого соединения со спиртом при температуре не выше 78°.

Таблица

Соединение	Формула	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	
						найдено	вычислено
Триметил-p-бромфенилсилан	$(CH_3)_3Si-C_6H_4-Br$*	69 (1) 100 (10)	—	1,2219	1,5309	58,01	58,02
1,4-бис-(триметилсилан)бензол	$(CH_3)_3Si-C_6H_4-Si(CH_3)_3$**	194 (742)	95,5—96,5	—	—	—	—
Метилфенилхлор-p-бромфенилсилан	$Cl-Si(CH_3)(C_6H_5)-C_6H_4-Br$	130—131 (1)	—	1,3575	1,5950	78,02	77,71
Метилфенилэтокси-p-бромфенилсилан	$C_2H_5O-Si(CH_3)(C_6H_5)-C_6H_4-Br$	145 (1)	·	1,2626	1,5706	83,57	83,58

* Литературные данные [3]: т. кип. 146—148° (50 *мм*); d_4^{20} 1,2197; n_D^{20} 1,5302.

** Литературные данные [4]: т. кип. 143° (43 *мм*); т. пл. 88°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение триметил-*p*-бромфенилсилана. К Br—C₆H₄—MgBr, приготовленному из 24,3 *г* (1 *г*-атом) магния и 236 *г* (1 *М*) *p*-дибромбензола (т. пл. 87,8°) в 1 *л* эфира в присутствии кристаллика йода, прибавили 109 *г* (1 *М*) триметилхорсилана с содержанием хлора 32,7% (вычислено Cl 32,36%). После кипячения при 36—41° в течение 7 час. твердые производные магния промыли эфиром. Эфирный слой отделили и разогнали. Получено 119,2 *г* вещества (выход 52%) с т. кип. 69° (1 *мм*) (100° при 10 *мм*), соответствующего триметил-*p*-бромфенилсилану и 13,1 *г* вещества (выход 11,8%) с т. кип. 194° и т. пл. 95,5—96,5° (из абсолютного этилового спирта), соответствующего 1,4-бис-(триметилсилан)бензолу. 1,4-бис-(триметилсиланбензол — белое кристаллическое вещество, хорошо перекристаллизовывается из абсолютного этилового спирта (1 *г* вещества, 5 *мл* спирта), растворяется в серном эфире, бензоле, хлорбензоле, петролейном эфире, ацетоне, четыреххлористом углероде, метиловом и этиловом спиртах. Не растворяется в воде. Возгоняется при 80—81°. Найдено: С 47,30; 47,53; Н 5,90; 5,92; Si 11,90; 12,10; Br 34,94; 34,98%. $C_9H_{13}SiBr$. Вычислено: С 47,16; Н 5,72; Si 12,26; Br 34,86%. Найден мол. вес 223,223; вычислен мол. вес 229,2. Найдено: С 64,87; 64,76; Н 10,05; 10,14; Si 25,13; 25,04%. $C_{12}H_{22}Si_2$. Вычислено: С 64,78; Н 9,97 Si 25,25. Найден мол. вес 222,219; вычислен мол. вес 222,5.

Получение метилфенилхлор-*p*-бромфенилсилана. К Br—C₆H₄—MgBr приготовленному из 24,3 *г* (1 *г*-атом) магния и 236 *г* (1 *М*) *p*-дибромбензола в 1 *л* эфира в присутствии кристаллика йода, прибавили 192 *г* (1 *М*) метилфенилдихлорсилана с содержанием хлора 37,9% (вычислено Cl 37,1%). После кипячения при 36—41° в течение 6 час. твердые производные магния промыли эфиром. Эфирный слой отделили и разогнали в вакууме. Получено 80,5 *г* вещества (выход 25,8%) с т. кип. 130—131° (1 *мм*), соответствующего метилфенилхлор-*p*-бромфенилсилану. Найдено: С 49, 99; 50,21; Н 4,19; 4,21; Si 9,14; 9,34; Cl 11,20; 11,51; Br 25,24; 25,83%. $C_{13}H_{12}SiClBr$. Вычислено: С 50,09; Н 3,88; Si 9,01; Cl 11,38; Br 25,64%. Найден мол. вес 318; вычислено мол. вес 311,7.

Получение метилфенилэтокси-*p*-бромфенилсилана. К 2,00 *г* (избыток 30%) абсолютного этилового спирта прибавили при 24—26° в течение 45 мин. 9,4 *г* метилфенилхлор-*p*-бромфенилсилана. Содержимое колбы нагревали при перемешивании 12 час. при 71—78°. При разгонке реакционной смеси в вакууме получено 8,92 *г* вещества (выход 92%) с т. кип. 145° (1 *мм*), соответствующего метилфенилэтокси-*p*-бромфенилсилану. Найдено: С 56,29; 55,92; Н 5,51; 5,67%. $C_{15}H_{17}SiOBr$. Вычислено: С 56,07; Н 5,34%. Найден мол. вес 321; вычислен мол. вес 321,3.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция магния с *p*-дибромбензолом и триметилхлорсиланом и показано, что одновременно образуются триметил-*p*-бромфенилсилан и 1,4-бис-(триметилсилан)бензол в отношении 4,4 : 1.

2. Синтезированы новые соединения: метилфенилхлор-*p*-бромфенилсилан и метилфенилэтокси-*p*-бромфенилсилан.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
5.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Л. А. Кухарчук и Н. Н. Соколо[в], Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1004.
2. G. Grüttner, M. Cauer, Ber. 51, 1283 (1918).
3. C. Burkhard, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2103 (1946).
4. H. A. Clark, A. F. Cordon C. W. Joung, M. G. Hunter, J. Amer. Chem. So[c.] 73, 3798 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

М. А. ДМИТРИЕВ, Г. А. СОКОЛЬСКИЙ и И. Л. КНУНЯНЦ

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ β-СУЛЬТОНЫ

СООБЩЕНИЕ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ β-СУЛЬТОНОВ СО СПИРТАМИ

В предыдущем сообщении [1] рассматривался гидролиз тетрафторэтан-β-сультона, полученного присоединением серного ангидрида к тетрафторэтилену [2]. Было показано, что при действии эквимолярного количества воды на тетрафторэтан-β-сультон количественно образуется сульфофториддифторуксусная кислота. В связи с этим можно было предполагать, что при обработке фторсодержащих β-сультонов спиртами будут образовываться сложные эфиры соответствующих сульфофторидкарбоновых кислот. Действительно, при прибавлении спирта к тетрафторэтан-β-сультону имеет место энергичное разогревание реакционной массы и выделение фтористого водорода, причем эти видимые признаки реакции наблюдаются только в процессе прибавления одного моля спирта. Промыванием реакционной смеси водой и последующим фракционированием количественно выделяется сложный эфир сульфофториддифторуксусной кислоты. Выделенные таким образом метиловый, этиловый и изопропиловый эфиры полностью идентичны соединениям, полученным ранее из хлорангидрида сульфофториддифторуксусной кислоты и соответствующих спиртов [1]. Аналогично, реакцией других фторсодержащих β-сультонов со спиртами получены метиловый и этиловый эфиры сульфофторидфторуксусной кислоты и метиловый эфир α-сульфофторидперфторпропионовой кислоты.

Известно [3], что при метанолизе смеси, полученной обработкой стирола раствором диоксансульфотриоксида в дихлорэтане, выделяется β-фенил-β-метоксиэтансульфокислота. На основании этого факта высказывалось предположение, что на первой стадии реакции гипотетических водородсодержащих β-сультонов со спиртами имеет место расщепление лактонного цикла. Однако в случае фторсодержащих β-сультонов реакция, несомненно, протекает по-иному. В самом деле, если бы на первой стадии реакции имело место расщепление лактонного цикла, то образовавшаяся β-фторсодержащая β-алкоксисульфокислота взаимодействовала бы с избытком спирта, что не согласуется с наблюдением. Можно предполагать, что реакция начинается с замещения атома фтора в β-положении на алкоксигруппу, далее — выделяющийся фтористый водород расщепляет лактонный цикл β-алкокси-β-сультона и, наконец, — от β-алкокси-β-окси-β-фторпроизводного отщепляется фтористый водород

$$\underbrace{CF_2-CF_2-SO_2}_{\text{—O—}} + ROH \longrightarrow RO-\underbrace{CF-CF_2-SO_2}_{\text{—O—}} + HF \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CF}}-CF_2-SO_2-F \longrightarrow RO-CO-CF_2-SO_2-F + HF.$$

С другой стороны, можно полагать, что в условиях алкоголиза имеет место изомеризация исходного циклического β-сультона в линейный дифторангидрид сульфокарбоновой кислоты, в дальнейшем взаимодействующий со спиртом с образованием эфира α-сульфофторидкарбоновой кислоты

$$\underbrace{CF_2-CF_2-SO_2}_{\text{—O—}} \rightarrow F-CO-CF_2-SO_2-F \xrightarrow[-HF]{+ROH} RO-CO-CF_2-SO_2-F$$

Выделенные сложные эфиры α-сульфофторидкарбоновых кислот являются гидролитически устойчивыми веществами; они без разложения перегоняются с водяным паром; даже при длительном нагревании с водой и со спиртами не наблюдается расщепления сульфофторидной связи — в растворе фтор-ион не обнаруживается. Однако это расщепление легко осуществляется при действии водных щелочей или спиртовых растворов алкоголятов щелочных металлов. Так, при обработке этилового эфира сульфофториддифторуксусной кислоты спиртовым раствором этилата натрия образуется натриевая соль карбэтоксидифторметансульфокислоты. Вероятно, на первой стадии реакции имеет место образование диэтилового эфира сульфодифторуксусной кислоты, который в дальнейшем алкилирует натриевую соль. Суммарно реакция может быть описана схемой

$$F-SO_2-CF_2-CO-OC_2H_5+C_2H_5ONa \longrightarrow NaO-SO_2-CF_2-CO-OC_2H_5+C_2H_5F$$

Эта реакция находится в аналогии с известной схемой образования солей алкансульфокислот [4] и является косвенным подтверждением наличия сульфофторидной группы в молекуле исходного эфира сульфофториддифторуксусной кислоты.

Натриевая соль карбэтоксидифторметансульфокислоты растворами щелочей превращалась в динатриевую соль сульфодифторуксусной кислоты, идентичную соли, полученной нейтрализацией гидролизата тетрафторэтан-β-сультона [2]

$$NaO-SO_2-CF_2-CO-OC_2H_5+NaOH \longrightarrow NaO-SO_2-CF_2-CO-ONa+C_2H_5OH$$

Неожиданной оказалась сравнительная инертность эфиров α-сульфофторидкарбоновых кислот в отношении аминов. Так, этиловый эфир сульфофториддифторуксусной кислоты при комнатной температуре не реагирует с анилином; взаимодействие между ними наблюдается лишь при нагревании. Продуктом реакции в этом случае оказывается дианилид сульфодифторуксусной кислоты

$$F-SO_2-CF_2-CO-OC_2H_5+3C_6H_5-NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5-NH-SO_2-CF_2-CO-NH-C_6H_5+C_2H_5OH+C_6H_5NH_2\cdot HF$$

Образования промежуточного продукта — анилида сульфофториддифторуксусной кислоты — в этом случае не наблюдалось. Это последнее соединение удалось получить действием эфирного раствора анилина на тетрафторэтан-β-сультон

$$\underbrace{CF_2-CF_2-SO_2}_{\text{—O—}}+C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5-NH-CO-CF_2-SO_2-F+HF$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир сульфофториддифторуксусной кислоты. К 18,0 *г* тетрафторэтан-β-сультона при 0—5° медленно прикапывались 4,6 *г* сухого метанола, причем наблюдалось разогревание смеси и выделение фтористого водорода. Реакционная смесь дважды промывалась ледяной водой порциями по 20 *мл*. Нижний маслянистый слой отделялся, высушивался над прокаленным сернокислым магнием и фракционировался при атмосферном давлении. Выделялось 18,0 *г* метилового эфира сульфофториддифторуксус-

ной кислоты с т. кип. 115—116°; d_4^{20} 1,5162; n_D^{20} 1,3504; выход 95%. В литературе для метилового эфира сульфофториддифторуксусной кислоты приведены т. кип. 115°; d_4^{20} 1,5159; n_D^{20} 1,3510 [1].

Этиловый эфир сульфофториддифторуксусной кислоты получался анологичным способом из тетрафторэтан-β-сультона и эталона с выходом 95%. Физические свойства совпадают с приведенными ранее [1].

Изопропиловый эфир сульфофторидфторуксусной кислоты получался аналогичным способом из тетрафторэтан-β-сультона и изопропанола с выходом 93%. Физические свойства совпадают с приведенными ранее [1].

Метиловый эфир сульфофторидфторуксусной кислоты получался аналогичным способом из α-гидротрифторэтан-β-сультона и метанола с выходом 95%; т. кип. 172—173°; d_4^{20}1,5160; n_D^{20} 1,3875. Найдено: F 22,00; S 18,62%; мол. вес 175,9; эквивалент кислотности 3,00. $C_3H_4O_4F_2S$. Вычислено: F 21,83; S 18,27%; мол. вес 174,4; эквивалент кислотности 3,00.

Этиловый эфир сульфофторидфторуксусной кислоты получался аналогичным способом из α-гидротрифторэтан—β-сультона и этанола с выходом 94%; т. кип. 179—180; d_4^{20} 1,3959; n_D^{20} 1,3880. Найдено: F 19,64; S 17,27; мол. вес 186,0; эквивалент кислотности 2,97. $C_4H_6O_4F_2S$. Вычислено: F 20,21; S 17,02%; мол. вес 188,4; эквивалент кислотности 3,00.

Метиловый эфир α-сульфофторидперфторпропионовой кислоты получался аналогичным способом из α-трифторметилтрифторэтан β-сультона и метанола с выходом 92%; т. кип. 118-119°; d_4^{20}1,5600; n_D^{20} 1,3415. Найдено: С 19,74; Н 1,01; F 39,78; S 13,04%; мол. вес 240,0; эквивалент кислотности 3,04. $C_4H_3O_4F_5S$. Вычислено: С 19,82; Н 1,25; F 39,19; S 13,23%; мол. вес 242,4, эквивалент кислотности 3,00.

Натриевая соль карбоэтоксидифторметансульфокислоты. К раствору 2,06 *г* этилового эфира сульфофториддифторуксусной кислоты в 10 *мл* сухого этанола прикапывался раствор 0,23 *г* металлического натрия в 10 *мл* сухого этанола с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 45—50°. При этом наблюдалось выделение белого кристаллического осадка. Реакционная смесь охлаждалась и разбавлялась 80 *мл* сухого эфира. Осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из 40 *мл* спирто-эфирной смеси (1 : 1). Выделялось 1,6 *г* белых игольчатых кристаллов натриевой соли карбэтоксидифторметансульфокислоты с т. пл. 191—192°, хорошо растворимых в воде, ограниченно — в спирте, не растворимых в эфире. Найдено: С 20,92 Н 2,08; F 16,26; S 14,00%. $C_4H_5O_5F_2SNa$. Вычислено: С 21,20; Н 2,20; F 16,84; S 14,25%.

Динатриевая соль сульфодифторуксусной кислоты. Раствор 1,1 *г* натриевой соли карбэтоксидифторметансульфокислоты в 10 *мл* воды нейтрализовывался по фенолфталеину 1 *N* раствором едкого натра (~4,95 *мл*). Нейтрализованный водный раствор упаривался досуха. Кристаллический остаток перекристаллизовывался из спирта и промывался эфиром. Выделялось 0,9 *г* белых игольчатых кристаллов динатриевой соли сульфодифторуксусной кислоты, плавящихся выше 300°. Найдено: С 11,25; F 16,95; S 14,35%. $C_2O_5F_2SNa_2$. Вычислено: С 10,91; F 17,20; S 14,57%.

Дианилид сульфодифторуксусной кислоты. Смесь 4,1 *г* этилового эфира сульфофториддифторуксусной кислоты и 5,6 *г* свежеперегнанного анилина нагревалась на водяной бане в течение 2 час. После окончания нагревания смесь дважды промывалась горячей водой порциями по 20 *мл*. Вязкое масло оставлялось на ночь и при этом частично закристаллизовывалось. Кристаллы отсасывались и перекристаллизовывались из 20 *мл* водно-спиртовой смеси (1 : 1). Выделялось 4,5 *г* белых призмовидных кристаллов дианилида сульфодифторуксусной кислоты с т. пл. 162—163°, не растворимых в воде, хорошо растворимых в спирте

и эфире. Найдено: С 51,20; Н 3,51; N 8,61; F 11,55; S 10,07%. мол. вес 319,5. $C_{14}H_{12}O_3N_2F_2S$. Вычислено: С 51,52; Н 3,70; N 8,58; F 11,65; S 9,83%; мол. вес 326,5.

Анилид сульфофториддифторуксусной кислоты. К раствору 4,5 *г* тетрафторэтан-β-сультона в 20 *мл* сухого эфира при охлаждении льдом медленно прикапывался раствор 2,3 *г* свежеперегнанного анилина в 20 *мл* сухого эфира. При этом наблюдалось разогревание смеси, выделение фтористого водорода и пожелтение раствора. Эфир упаривался в вакууме, и остаток (желтое вязкое масло) при стоянии закристаллизовывался. Перекристаллизацией из петролейного эфира (фракция 50—60°) выделялось 4,5 *г* белых игольчатых кристаллов анилида сульфофториддифторуксусной кислоты с т. пл. 104—105°, не растворимых в воде, хорошо растворимых в спирте, эфире, бензоле, желтеющих при стоянии. Найдено: С 38,24; Н 2,60; N 5,32; F 21,84%; мол. вес 260,7. $C_7H_6O_3NF_3S$. Вычислено: С 37,92; Н 2,37; N 5,55; F 22,10%; мол. вес 253,4.

ВЫВОДЫ

1. Алкоголизом фторсодержащих β-сультонов получены эфиры фторированных α-сульфофторидкарбоновых кислот.
2. Изучено действие алкоголята и анилина на этиловый эфир сульфофториддифторуксусной кислоты.
3. Действием анилина на тетрафторэтан-β-сультон получен анилид сульфофториддифторуксусной кислоты.

Поступило
3.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1034.
2. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 779.
3. F. G. Bordwell, M. L. Peterson, C. S. Rondestvedt, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3945 (1954).
4. B. Helferich, A. Gnüchtel, Ber. **74**, 1035, 1087 (1941); В. В. Разумовский и А. Э. Фриденберг, Ж. общ. химии **19**, 93 (1949); А. И. Титов, Г. Н. Веремеев, В. В. Смирнов и О. Д. Шапилов, Докл. АН СССР **113**, 358 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Г. А. СОКОЛЬСКИЙ, М. А. ДМИТРИЕВ и И. Л. КНУНЯНЦ

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ β-СУЛЬТОНЫ

СООБЩЕНИЕ 4. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАФТОРЭТАН-β-ПИРОСУЛЬТОНА

Ранее сообщалось [1], что при взаимодействии α-модификации серного ангидрида с фторолефинами с почти количественным выходом образуются четырехчленные циклические соединения — фторсодержащие β-сультоны. При этом одновременно наблюдается образование небольшого количества более высококипящих фторсодержащих продуктов. Так, при взаимодействии тетрафторэтилена с серным ангидридом, стабилизированным добавлением 10% диметилсульфата, после выделения основного продукта реакции (тетрафторэтан-β-сультона с т. кип. 32—33°) оставалась полувязкая темная жидкость, содержащая фтор и серу и частично перегоняющаяся при температуре выше 100°.

Оказалось, что образование побочных продуктов реакции α-модификации серного ангидрида с тетрафторэтиленом не связано с каким-либо превращением основного продукта реакции — тетрафторэтан-β-сультона. Это было показано рядом следующих экспериментов. После двухчасового нагревания в автоклаве при 60—70° эквимолярной смеси серного ангидрида и тетрафторэтан-β-сультона выделялась фракция, перегоняющаяся в интервале температур 32—50°, количество которой соответствовало сумме взятых исходных продуктов; реакционная смесь совершенно не содержала высококипящих фторсодержащих фракций. Так же не наблюдалось образования каких-либо продуктов реакции и при двухчасовом нагревании в автоклаве при 60—70° эквимолекулярной смеси тетрафторэтан-β-сультона и другого исходного соединения — тетрафторэтилена; оба продукта были количественно выделены обратно в неизменном состоянии. После нагревания этой смеси в автоклаве при 150—160° β-сультон также выделялся обратно, а тетрафторэтилен превращался в белый аморфный порошок, являющийся продуктом его полимеризации типа тефлона. Никаких продуктов реакции не образуется и при нагревании тетрафторэтан-β-сультона со стабилизатором серного ангидрида — диметилсульфатом.

Побочные продукты реакции α-модификации серного ангидрида с тетрафторэтиленом удалось выделить непосредственно из реакционной смеси после отгонки от нее тетрафторэтан-β-сультона. Фракционированием десяти порций остатка выделены два побочных продукта реакции и исходный стабилизатор серного ангидрида — диметилсульфат. Одним из побочных продуктов реакции, составляющим основную часть остатка, оказался продукт присоединения двух молекул серного ангидрида к одной молекуле тетрафторэтилена — тетрафторэтан-β-пиросультон:

$$\underbrace{CF_2—CF_2—SO_2—O—SO_2}_{—\!—\!—\!—\,O\,—\!—\!—\!—}$$

Доказательством строения этого соединения является то, что при обработке навески препарата водной щелочью расходуется точно шесть экви-

валентов щелочи и в растворе обнаруживаются два эквивалента фтор-иона:

$$\underset{|__________ O __________|}{CF_2{-}CF_2{-}SO_2{-}O{-}SO_2} + 6NaOH \longrightarrow NaO{-}CO{-}CF_2{-}SO_2{-}ONa + NaSO_4 + 2NaF + 3H_2O$$

Вторым побочным продуктом реакции оказался продукт соединения двух молекул тетрафторэтилена и двух молекул серного ангидрида. На основании того, что при обработке навески этого вещества водной щелочью расходуется восемь эквивалентов щелочи и в растворе обнаруживаются четыре эквивалента фтор-иона, следует полагать, что это соединение является циклодимером основного продукта реакции (тетрафторэтан-β-сультона)

$$\begin{array}{l} CF_2{-}CF_2{-}SO_2{-}O \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ O{-}SO_2{-}CF_2{-}CF_2 \end{array} + 8NaOH \longrightarrow 2NaO{-}CO{-}CF_2{-}SO_2{-}ONa + 4NaF + 4H_2O$$

На возможность существования β-пиросультонов, являющихся ангидридами замещенной этионовой кислоты и обычно называемых в литературе «карбилсульфатами» („carbyl sulfate" — англ.), указывалось еще задолго до их выделения из продуктов реакции сульфирования олефинов [2]. В качестве доказательства их образования приводилось выделение солей замещенных этионовых кислот из раствора гидролизата реакционной смеси олефина и олеума или раствора диоксансульфотриоксида. Наконец в отдельных случаях водородсодержащие β-пиросультоны были выделены: как, например, при реакции этилена с серным ангидридом [3], 2-хлорметилпропилена и гексена-1 с избытком диоксансульфотриоксида [4]. Образование β-пиросультонов предполагалось за счет присоединения к первоначально образовавшемуся биполярному иону второй молекулы серного ангидрида [5]:

$$>C{=}C< + \left[\overset{\delta+}{S}\begin{smallmatrix} O \\ O \\ O \end{smallmatrix}\right]^{\delta-} \longrightarrow >\overset{+}{C}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}SO_2{-}\bar{O}$$

$$>\overset{+}{C}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}SO_2{-}\bar{O} + \left[\overset{\delta+}{S}\begin{smallmatrix} O \\ O \\ O \end{smallmatrix}\right]^{\delta-} \longrightarrow >\overset{+}{C}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}SO_2{-}O{-}SO_2{-}\bar{O} \longrightarrow \underset{|__________ O __________|}{>C{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}SO_2{-}O{-}SO_2}$$

Если справедливо высказанное ранее [1] предположение об ионном характере реакции тетрафторэтилена с серным ангидридом, то последняя схема объясняет образование тетрафторэтан-β-пиросультона как одного из побочных продуктов реакции. С этих же позиций можно объяснить образование и другого побочного продукта реакции — циклодимера тетрафторэтан-β-сультона, а именно за счет интермолекулярной ассоциации двух биполярных ионов.

Образование тетрафторэтан-β-пиросультона может быть также связано с наличием в используемом для реакции серном ангидриде некоторого количества примеси димерной формы сульфотриоксида. Такое предположение основано на том, что тетрафторэтан-β-пиросультон, как показано нами, оказывается основным продуктом реакции при нагревании в автоклаве смеси тетрафторэтилена с β-модификацией серного ангидрида (димерной формой последнего) при отсутствии стабилизатора:

$$CF_2{=}CF_2 + (SO_3)_2 \longrightarrow \underset{|__________ O __________|}{CF_2{-}CF_2{-}SO_2{-}O{-}SO_2}$$

Побочным продуктом этой реакции оказался тетрафторэтан-β-сультон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрафторэтан-β-сультон и серный ангидрид. В стальной автоклав емкостью 100 *мл* последовательно помещались 8,0 *г* свежеперегнанного серного ангидрида (стабилизированного 0,8 *г* диметилсульфата) и 18,0 *г* тетрафторэтан-β-сультона. Автоклав герметично закрывался и нагревался в течение 2 час. при 60—70°. После охлаждения автоклав вскрывался, и содержимое перегонялось при атмосферном давлении. Собиралась фракция с т. кип. 32—50° в количестве 25,5 *г*. Из остатка (светло-коричневой жидкости в количестве 1,1 *г*) перегонкой при уменьшенном давлении выделялось 0,6 *г* диметилсульфата.

Тетрафторэтан-β-сультон и тетрафторэтилен. а) В стальной автоклав емкостью 100 *мл*, охлажденный до —100°, последовательно помещались 18,0 *г* тетрафторэтан-β-сультона и 10,0 *г* тетрафторэтилена. Автоклав герметично закрывался и постепенно нагревался: в течение 2 час. до комнатной температуры и затем в течение 2 час. при 60—70°. Автоклав охлаждался до —100° и вскрывался; газообразные продукты отгонялись и конденсировались в ловушке, охлаждаемой до —100°, в виде бесцветной жидкости в количестве 9,5 *г*, оказавшейся тетрафторэтиленом. Остаток полностью перегонялся при нагревании на водяной бане; собиралось 17,5 *г* тетрафторэтан-β-сультона.

б) Эта же смесь исходных веществ нагревалась в автоклаве при 150—160° в течение 2 час. Автоклав охлаждался до —100° и вскрывался; от содержимого отгонялось 17,4 *г* тетрафторэтан-β-сультона. Твердый остаток трижды промывался водой порциями по 50 *мл*, затем спиртом и эфиром; он представлял собой белый аморфный порошок, инертный к концентрированным щелочам, серной и азотной кислотам, и является полимером тетрафторэтилена. Найдено: C 23,56; F 75,24; S 0,00%. CF_2. Вычислено: C 24,00%; F 76,00%.

Тетрафтоэтан-β-сультон и диметилсульфат. В стальной автоклав емкостью 100 *мл* последовательно помещались 12,6 *г* диметилсульфата и 18,0 *г* тетрафторэтан-β-сультона. Автоклав герметично закрывался и нагревался в течение 2 час. при 60—70°. После охлаждения автоклав вскрывался и содержимое фракционировалось сначала при атмосферном, а потом и при уменьшенном давлении. Выделялись 17,4 *г* тетрафторэтан-β-сультона и 11,5 *г* диметилсульфата.

Фракционирование остатка реакционной смеси тетрафторэтилена и α-модификации серного ангидрида [1]. Десять порций остатка реакционной смеси тетрафторэтилена и серного ангидрида (стабилизированного диметилсульфатом) после отгонки тетрафторэтан-β-сультона (163,4 *г*) соединялись вместе (23,2 *г*) и фракционировались сначала при атмосферном, а потом и при уменьшенном давлении. Выделялись следующие фракции: фракция I с т. кип. 105—106°; 11,0 *г*; фракция II с т. кип. 68—70° (129 *мм*); 2,5 *г*; фракция III с т. кип. 110—120° (129 *мм*); 0,6 *г*; фракция IV с т. кип. 98—100° (29 *мм*); 7,4 *г*; остаток (черная вязкая масса) в количестве 2,3 *г*.

Фракция I представляет собой бесцветную подвижную жидкость с d_4^{20} 1,7407; n_D^{20} 1,3470 и является тетрафторэтан-β-пиросультоном. Найдено: C 9,40; F 30,04; S 24,75%; мол. вес 256,0; эквивалент кислотности 6,06; эквивалент гидролизуемого фтора 2,02. $C_2O_6F_4S_2$. Вычислено: C 9,23; F 29,20; S 24,60%; мол. вес 260,2.

Фракция II представляет собой бесцветную жидкость с d_4^{20} 1,7625 n_D^{20} 1,3460 и является циклодимером тетрафторэтан-β-сультона. Найдено: C 13,65; F 41,88; S 18,00%; мол. вес 356,6; эквивалент кислотности 7,92; эквивалент гидролизуемого фтора 4,06. $C_4O_6F_8S_2$. Вычислено: C 13,33; F 42,22; S 17,78%; мол. вес 360,4.

Фракция III (бесцветная тяжелая жидкость) с d_4^{20}1,7571; n_D^{20} 1,3470; подробнее не исследовалось. Функция IV представляет собой бесцветную

жидкость с d_4^{20} 1,3312; n_D^{20} 1,3870 и является диметилсульфатом. В литературе для диметилсульфата приводятся т. кип. 96—98° (27 *мм*), d_4^{20} 1,33; n_D^{20} 1,3874.

Тетрафторэтан-β-пиросультон. В стальной автоклав емкостью 100 *мл*, охлажденный до —100°, последовательно помещались 16,0 *г* кристаллического серного ангидрида (с т. пл. 43—44,5°) и 10,0 *г* тетрафторэтилена. Автоклав герметично закрывался и постепенно нагревался: в течение 2 час. до температуры 0—10° и затем в течение 2 час. до 60°. Автоклав охлаждался до —100° и вскрывался; содержимое в количестве 26,0 *г* представляет собой светло-коричневую жидкость, слегка дымящую на воздухе. Двукратным фракционированием при атмосферном давлении выделялись следующие фракции: тетрафторэтан-β-сультон в количестве 1,8 *г*; тетрафторэтан-β-пиросультон в количестве 20,8 *г*; выход составляет 80% от теорет.; смолистый остаток в количестве 3,0 *г*.

Тетрафторэтан-β-пиросультон представляет собой бесцветную подвижную жидкость, слегка дымящую на воздухе, разъедающе действующую на стекло; хорошо растворяется в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде; взаимодействует с водой, спиртами, кислотами, аминами.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы побочные продукты реакции тетрафторэтилена и α-модификации серного ангидрида; выделены тетрафторэтан-β-пиросультон и циклодимер тетрафторэтан-β-сультона.

2. Взаимодействием тетрафторэтилена с β-модификацией серного ангидрида получен тетрафторэтан-β-пиросультон.

Поступило
16.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 779.
2. H. V. Regnault, Liebigs Ann. Chem. **25**, 32 (1837); **27**, 11 (1838); Ann. chim. phys. **45**, 98 (1838); H. Pepouse, Bull. soc. chim. belges **34**, 133 (1925); C. M. Suter, P. B. Evans, J. M. Kiefer, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 538 (1938); R. Sperling, J. Chem. Soc. **1949**, 1925; W. E. Truce, P. F. Gunberg, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2401 (1950); F. G. Bordwell, M. L. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3957 (1954).
3. A. Michael, N. Weiner, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 294 (1936); С. Сьютер, Химия органических соединений серы, т. I, ИЛ, М., 1950, стр. 146.
4. C. M. Suter, F. G. Bordwell, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 507 (1943); F. G. Bordwell, M. L. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3952 (1954).
5. F. G. Bordwell, C. M. Suter, A. J. Webber, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 827 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Л. Д. БЕРГЕЛЬСОН

СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

СООБЩЕНИЕ 7. СТЕРЕОХИМИЯ ГИДРОБРОМИРОВАНИЯ БРОМАЦЕТИЛЕНОВ В РАДИКАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В одном из предыдущих сообщений [1] было показано, что в условиях фотохимической реакции бром присоединяется к дизамещенным производным ацетилена не так, как к их этиленовым аналогам: в то время как бромирование двойной связи проходило избирательно по транс-схеме, ацетилены давали значительные количества продуктов цис-бромирования. Представляло интерес сравнить стерическую направленность радикальных реакций присоединения к ацетиленам и олефинам в случае других реагентов, в частности, бромистого водорода.

В литературе описано несколько случаев, в которых радикальная реакция присоединения бромистого водорода к этиленовой связи протекает стереоспецифично по схеме транс-присоединения: так, 1-метил-, 1-хлор- и 1-бромциклогексен дают с бромистым водородом почти количественно соответствующие цис-1,2-замещенные циклогексаны [2; 3]. В условиях радикальной реакции транс-2-бромбутен-2 переходит в рацемический 2,3-дибромбутан, а из цис-2-бромбутена-2 получают исключительно мезодибромид [4].

Стереохимия присоединения бромистого водорода к ацетиленам систематически еще не изучалась. Данные, полученные Смирновым-Замковым и Шиловым [5] при изучении гидробромирования диэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты, показывают, что в условиях ионной реакции (например в уксусной кислоте в присутствии бромистого лития), а также в среде бензола происходит преимущественно транс-присоединение элементов бромистого водорода; в гексане образовалась смесь стереоизомеров.

В настоящем сообщении описаны результаты, полученные при изучении пространственной направленности радикальной реакции присоединения бромистого водорода к 1-бромацетиленам

$$RC{\equiv}CBr + HBr \longrightarrow RCBr{=}CHBr.$$

Реакция проводилась с избытком бромацетиленов при —70° и освещении ртутно-кварцевой лампой без растворителя (т. е. в жидком бромистом водороде) или в среде пентана. Образовавшиеся в результате реакции дибромиды идентифицировались путем сравнения их констант и инфракрасных спектров * с константами и спектрами соответствующих замещенных цис- и транс-1,2-дибромэтиленов, описанных нами ранее [6]. Полученные результаты приведены в таблице на стр. 1236.

Ранее мы установили, что транс-1, 2-дибром-трет.бутилэтилен при ультрафиолетовом освещении при комнатной температуре почти количественно переходит в цис-изомер, а транс-1,2-дибромпропен дает смесь цис- и транс-форм в соотношении 2 : 3 [6]. Поэтому казалось вероятным, что транс-дибромэтилены, образовавшиеся при радикальном гидробромировании бромацетиленов при —70°, возникают не в результате изомеризации, а представляют собой первичные продукты реакции.

* Инфракрасные спектры сняты Б. В. Лопатиным.

Специальный опыт, в котором цис-1,2-дибром-трет.бутилэтилен освещался 20 мин. при —70° в присутствии HBr, действительно показал, что цис-дибромид в условиях гидробромирования не изомеризуется. В то же время чистый транс-дибромпропен в тех же условиях перешел примерно на 20% в цис-изомер. Поэтому вероятно, что смесь стереоизомеров, полученная при гидробромировании метилбромацетилена, образуется в результате изомеризации транс-дибромпропена, представляющего собой первичный продукт реакции. Таким образом, в указанных условиях происходит избирательное цис-присоединение элементов бромистого водорода к тройной связи.

Таблица

Исходный бромацетилен	Соотношение транс : цис-1,2-дибромэтиленов в продукте реакции	
	в жидком HBr	в пентане
$CH_3C\equiv CBr$	85 : 15*	75 : 15*
$(CH_3)_3CC\equiv CBr$	100% транс	95 : 5

* Продукт содержал некоторое количество 1,1-дибромпропена (см. экспериментальную часть).

Радикальный характер фотохимической реакции гидробромирования подтверждается результатами, полученными при бромировании трет.бутилбромацетилена безводным жидким бромистым водородом в темноте в атмосфере азота. В этих условиях ионного гидробромирования основным продуктом реакции оказался цис-1,2-дибром-трет.бутилэтилен, т. е. гидробромирование происходило по схеме транс-присоединения. Наряду с 1,2-дибромидом образовалось также ~30% 1,1,-дибромпроизводного

$$(CH_3)_3CC\equiv CBr + HBr \longrightarrow \underset{70\%}{(CH_3)_3C(Br)C{=}C(H)Br} + \underset{30\%}{(CH_3)_3CCH{=}CBr_2}.$$

Наличие последнего подтверждено изучением инфракрасного спектра продукта реакции и образованием β, β-диметилмасляной кислоты при обработке смеси дибромидов концентрированной серной кислотой

$$(CH_3)_3CCH{=}CBr_2 \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_3CCH_2COOH.$$

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о неодинаковой пространственной направленности радикальной реакции гидробромирования в ряду 1-бромолефинов и бромацетиленов. Если в случае 1-бромолефинов наблюдается стереоспецифичное транс-присоединение бромистого водорода [2—4], то бромацетилена дают полностью или преимущественно продукты цис-присоединения (транс-дибромиды).

Для объяснения реакции цис-присоединения бромистого водорода к ацетилендикарбоновому эфиру Шилов [7] выдвинул гипотезу об образовании тримолекулярного комплекса

$$\begin{array}{ccc} & RC\equiv CR & \\ \swarrow & & \nwarrow \\ H & & Br \\ \searrow & Br \rightarrow H & \nearrow \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R \diagdown \quad \diagup R \\ C{=}C \\ H \diagup \quad \diagdown Br \end{array} + HBr.$$

Поскольку в условиях, описанных в настоящей работе, т. е. в присутствии избытка ацетиленового соединения, образование такого комплекса мало вероятно, то для объяснения цис-присоединения бромистого водорода остаются две возможности:

а) Если реакция присоединения начинается с атаки атома брома [8, 9], то должен образоваться промежуточный радикал $RCBr{=}\dot{C}Br$. По данным

Ингольда и Кинга [10], свидетельствующим об энергетической невыгодности линейной структуры возбужденной молекулы ацетилена, подобные радикалы должны обладать «этиленоподобной» конфигурацией. Суммарное (стерическое и электростатическое) отталкивание двух атомов брома превышает силы отталкивания между бромом и алкильным заместителем [11, 12]. Поэтому радикал, образующийся при атаке алкилбромацетилена атомом брома, должен обладать транс-конфигурацией. В этом случае реакция завершается цис-присоединением атома водорода, т. е. образованием транс-дибромэтилена

$$\mathrm{Br{-}C{\equiv}C{-}R} + \mathrm{Br}^{\cdot} \longrightarrow \mathrm{(Br)\dot{C}{=}C(R)(Br)} + \mathrm{HBr} \longrightarrow \mathrm{(Br)(H)C{=}C(R)(Br)} + \mathrm{Br}^{\cdot}.$$

б) Если же допустить, что реакция начинается с образования комплекса ацетиленового соединения с одной молекулой бромистого водорода, то этот комплекс в какой-то момент реакции тоже должен иметь нелинейное строение

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{RC{\equiv}CBr}\\ \mathrm{HBr}\end{matrix}\right] \longrightarrow \mathrm{RC{\equiv}C}\begin{matrix}\diagup\mathrm{Br}\\ \diagdown\mathrm{H{-}{-}Br}\end{matrix} \ (\mathrm{Br}^{\cdot}) \longrightarrow \begin{matrix}\mathrm{R}\diagdown\\ \mathrm{Br}\diagup\end{matrix}\mathrm{C{=}C}\begin{matrix}\diagup\mathrm{Br}\\ \diagdown\mathrm{H}\end{matrix} + \mathrm{Br}^{\cdot}$$

Вследствие действия электростатических сил отталкивания атом брома подходит к комплексу со стороны, противоположной связи С—Br, и образуется транс-дибромид.

Неожиданным оказался результат ионного гидробромирования трет.бутилбромацетилена, протекающего структурно неизбирательно и отличающегося по своей направленности от гидробромирования 1-алкил-2-бромэтиленов. Неизбирательность реакции является, видимо, результатом конкурирующих влияний свободной электронной пары брома и индуктивного эффекта трет. бутильной группы. Следует отметить, что в случае галоидацетиленов π-электроны тройной связи вообще менее склонны к взаимодействию со свободной электронной парой галоида, чем в случае галоидвинилов, что, вероятно, является следствием меньшей поляризуемости тройной связи по сравнению с двойной [13]. Поэтому можно ожидать, что галоидацетилены должны в ионных условиях гидробромироваться менее избирательно, чем винилгалогениды. То обстоятельство, что ионное гидробромирование протекает стереоспецифично по схеме транс-присоединения, указывает в данном случае на образование π-комплекса

$$\underset{\downarrow\atop \mathrm{H^+}}{\mathrm{RC{=}CBr}} \xrightarrow{+\mathrm{Br}^-} \begin{matrix}\mathrm{Br}\diagdown\\ \mathrm{R}\diagup\end{matrix}\mathrm{C{=}C}\begin{matrix}\diagup\mathrm{Br}\\ \diagdown\mathrm{H}\end{matrix}.$$

В самом деле, если бы промежуточным продуктом такой реакции был карбанион типа $\mathrm{RC^{\ominus}{=}C}\begin{matrix}\diagup\mathrm{Br}\\ \diagdown\mathrm{H}\end{matrix}$, то следовало бы ожидать хотя бы частичной атаки бромид-иона со стороны, противоположной связи С—Br, с образованием транс-дибромолефина, что практически не наблюдается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение метилбромацетилена. Раствор гипобромита калия, приготовленный из 45 *г* едкого кали и 16 *г* брома в 300 *мл* воды при 0, насыщают метилацетиленом при охлаждении ледяной водой. За ходом реакции следят йодометрическим титрованием проб, отобранных из реакционной смеси. Через 5 час., когда весь гипобромит прореагировал, смесь экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат сернокислым магнием и перегоняют в атмосфере азота. Разгонкой с дефлегматором выделяют 14,5 *г* метилбромацетилена (выход 61%, считая на бром) с т. кип. 64—65° (758 *мм*); d_4^{25} 1,5230 (определяют в атмосфере азота). Показатель преломления измерить не удается, так как метилбромацетилен на воздухе самопроизвольно загорается. В эфирном растворе метилбромацетилен не изменяется при хранении в холодильнике в течение месяца. По литературным данным метилбромацетилен имеет т. кип. 65°: n_D^{25} 1,4448; d_4^{19} 1,35015 [14] или т. кип. 64—65°; d_4^{25} 1,5222 [15]. По-видимому, в первом случае [14] препарат был не очищен.

Получение трет.бутилбромацетилена. К 300 *мл* 1,2*N* раствора гипобромита калия (приготовленного из 25 *мл* брома, 180 *г* едкого кали, 800 *мл* воды и 1 *г* стеарата калия), содержащего несколько капель этанола, добавляют при перемешивании и охлаждении ледяной водой 25 *г* трет.бутилацетилена с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5°. Смесь оставляют на ночь и перемешивают еще 1 час при 20°, после чего концентрация гипобромита понизилась до 0,15*N*. Смесь экстрагируют гексаном, экстракт сушат сернокислым магнием, растворитель отгоняют при атмосферном давлении с продуванием азота. При разгонке получают трет.бутилбромацетилен (34,5 *г*, выход 69%, считая на трет.бутилацетилен), т. кип. 113° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4515; d_4^{20}1,216; найдено *MR* 35,69; вычислено *MR* 35,60. Найдено: *C* 45,56; 44,63; H 5,66; 5,95; Br 49,75; 49,87%. C_6H_9Br. Вычислено: C 44,74; H 5,63; Br 49,61%.

Радикальное гидробромирование метилбромацетилена. а) В пентане. Реакцию проводят при освещении погружной ртутно-кварцевой лампой ПРК-4 (номинальная мощность 200*W*), снабженной охладительной рубашкой из кварца. Через рубашку при помощи насоса прокачивают гептан, охлажденный до —180°. Лампу с рубашкой опускают непосредственно в реакционный сосуд, который снаружи охлаждают сухим льдом в ацетоне. В реакционный сосуд, снабженный термометром для измерения низких температур и капельной воронкой, помещают раствор 12 *г* метилбромацетилена (0,1*M*) в 50 *мл* пентана. Когда температура раствора опускается до —78°, добавляют при освещении ультрафиолетовой лампой предварительно охлажденный до —78° раствор сухого бромистого водорода (0,05*M*) в 25 *мл* пентана с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала —60°. Смесь освещают 20 мин. при —70°, выключают освещение и поднимают температуру в темноте до 0°. Раствор промывают водой, водным раствором бикарбоната натрия и сушат сернокислым магнием. Эфир и непрореагировавший метилбромацетилен отгоняют в токе азота, остаток перегоняют в вакууме с дефлегматором (длина 30 *см*). Получают одну фракцию дибромида (9,2 *г*, выход 92%, считая на бромистый водород) т. кип. 63—65° (61 *мм*); n_D^{20} 1,5302. Судя по инфракрасному спектру ($\varkappa_{980}$4,40) препарат содержит 75 ± 7,5% транс-1,2-дибромпропена, около 15±2% цис-изомера и немного 1,1-дибромпропена. Чистый транс-1,2-дибромпропен имеет т. кип. 46—47° (40 *мм*); n_D^{20} 1,5336; $\varkappa_{980}$ 5,83 [6].

б) Без растворителя. Смесь 12 *г* метилбромацетилена и 4 *г* жидкого безводного бромистого водорода освещают, так указано выше, 20 мин. при —75°. Температуру поднимают в темноте до 0°, причем выделяется некоторое количество непрореагировавшего бромистого водорода. Разгонкой

с дефлегматором выделяют смесь дибромпропенов (8,3 *г*) с т. кип. 40—44° (30 *мм*); n_D^{20} 1,5266, содержащую, судя по ИК-спектру, 45±5% транс-1,2-дибромпропена. При стоянии на воздухе препарат желтеет с выделением бромистого водорода, что указывает на наличие в нем 1,1-дибромпропена [16]. Для удаления последнего полученную смесь дибромидов перемешивают 3 часа при комнатной температуре с концентрированной серной кислотой (30 *мл*), добавляют 10 *г* льда, верхний слой отделяют, промывают водой и высушивают хлористым кальцием. При разгонке получают одну фракцию (6,5 *г*) с т. кип. 42—43° (30 *мм*); n_D^{20} 1,5321, которая, судя по инфракрасному спектру, содержит 85±10% транс-1, 2-дибромпропена.

Радикальное гидробромирование трет.бутилбромацетилена. а) В пентане. Реакция проводилась в условиях, описанных для метилбромацетилена. Из 16 *г* трет.бутилбромацетилена (0,1 *М*) и 4 *г* бромистого водорода (0,05*М*) в 50 *мл* пентана после отгонки растворителя и непрореагировавшего трет.-бутилбромацетилена получено 10,7 *г* трет.бутил-1,2-дибромацетилена (выход 89%, считая на бромистый водород): т. кип. 68—70° (16 *мм*); n_D^{20} 1,5171, содержащего, судя по инфракрасному спектру, 95±5% транс-изомера ($\varkappa_{980}$0,56) [6].

б) Без растворителя. В условиях радикального гидробромирования метилбромацетилена из 16 *г* трет.бутилбромацетилена и 4 *г* жидкого безводного бромистого водорода получено 9,1 *г* транс-трет.бутил-1,2-дибромэтилена (выход 75%, считая на бромистый водород) с т. кип. 68° (16 *мм*); n_D^{20} 1,5178, инфракрасный спектр которого полностью совпадает с инфракрасным спектром транс-дибромида, описанного ранее [6].

Ионное гидробромирование трет.бутилбромацетилена. К 16 *г* трет.бутилбромацетилена, содержащего 0,3 *г* дифениламина, добавляют в темноте при —70° в атмосфере азота 4 *г* жидкого безводного бромистого водорода. Смесь выдерживают 4 часа при —78° и обрабатывают, как указано выше. При разгонке с дефлегматором получают 10,8 *г* смеси дибромидов с т. кип. 51—64° (14 *мм*); n_D^{20} 1,5100—1,5160 [основная масса (8,6 *г*) имеет n_D^{20} 1,5142]. В инфракрасном спектре этого продукта в области 700—2000 *см*$^{-1}$ имеются следующие полосы (интенсивности указаны по трехбалльной шкале): 1616 (сл), 1580 (с), 1464 (с), 1394 (ср), 1370 (с), 1305 (сл), 1239 (с), 1196 (с), 1028 (ср), 980 (очень сл), 951 (сл), 943 (с), 916 (ср), 826 (сл), 805 (с), 775 (с), 732 (с) *см*$^{-1}$. По этим данным вещество представляет собой смесь цис-1,2-дибром-трет.бутилэтилена (интенсивные полосы при 1580 и 732 *см*$^{-1}$) [6] и изомерного 1,1-дибромида (полосы поглощения при 1464, 1370, 1028 и 805 *см*$^{-1}$ [17]. Сравнение интенсивностей полос поглощения в области 1580 см$^{-1}$ полученной смеси дибромидов ($\varkappa$ 0,45) и чистого цис-дибромида ($\varkappa$ 0,64) [6] показывает, что продукт гидробромирования содержал 70±7% цис-изомера. Для разделения изомерных бромидов полученную смесь (10 *г*) перемешивают 3 часа при комнатной температуре с 30 *мл* концентрированной серной кислоты; смесь осторожно разбавляют льдом и холодной водой и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором бикарбоната натрия до нейтральной реакции и сушат хлористым кальцием. После отгонки эфира получают одну фракцию (6,6 *г*) с т. кип. 72—73,5° (16 *мм*); n_D^{20} 1,5129, инфракрасный спектр которой идентичен спектру чистого цис-1,2-дибром-трет.бутилэтилена [6]. Щелочную вытяжку подкисляют разбавленной соляной кислотой и экстрагируют эфиром. После упаривания эфирного экстракта остается масло, которое перегоняется при 185—190° (температура бани) и не застывает при охлаждении до —10° (β,β-диметилмасляная кислота плавится при 6°). Продукт (0,6 *г*) нейтрализуют 1%-ным раствором NaOH по фенолфталеину, подкисляют двумя каплями 1%-ной соляной кислоты, добавляют взвесь 1,4 *г* *р*-фенил-ω-бромацетофенона [18] в 30 *мл* спирта и кипятят 2 часа. При стоянии в холодильнике выпадает фенил-фенациловый эфир

β,β-диметилмасляной кислоты, который после перекристаллизации из 60%-ного спирта плавится при 90,0—90,5°. По литературным данным [19]: т. пл. 92°. Найдено: С 77,33; 77,47; Н 7,01; 7,08%. $C_{20}H_{22}O_3$. Вычислено: С 77,39; Н 7,13%.

ВЫВОДЫ

1-Бромацетилены реагируют с бромистым водородом в радикальных условиях преимущественно по схеме цис-присоединения с образованием замещенных транс-дибромэтиленов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Бергельсон и Л. П. Баденкова, Изв. АН СССР. Отд. Хим. н. **1960**, 1073.
2. H. L. Goering, J. Amer. Chem Soc. **74**, 3588 (1952).
3. H. L. Goering, L. L. Sims, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3465 (1955).
4. H. L. Goering, D. W. Larsen, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2653 (1957).
5. И. В. Смирнов-Замков и Е. А. Шилов, Докл. АН СССР **67**, 671 (1949).
6. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, Отд. Хим. н. **1960**, 896.
7. А. Е. Шилов, Сб. «Проблемы механизма органических реакций», Труды Киевского совещания, Киев, 1953, стр. 7.
8. M. S. Kharasch, H. Engelman, F. R. Mayo, J. Organ. Chem. **2**, 288 (1937).
9. D. H. Hey, W. A. Waters, Chem. Revs **21**, 169 (1937).
10. C. K. Ingold, G. W. King, J. Chem. Soc. **1953**, 2702.
11. S. Mizushima, J. Morino, T. Shimanouchi, J. Phys. Chem. **56**, 324 (1952).
12. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, М., ИЛ, 1957, стр. 82.
13. A. D. Walsh, Annual Repts. Progr. Chem. **44**, 35 (1947).
14. J. Loevenich, J. Losen, A. Dierichs, Ber. **60**, 950 (1927).
15. L. F. Hatch, L. E. Kidwell Jr., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 289 (1954).
16. G. B. Bachman, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1088 (1935).
17. A. Kirrman, G. Oesterman, Bull. Soc. chim. France, **1948**, 168.
18. N. L. Drake, J. Bronitsky, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3719 (1930).
19. F. Wrede, A. Roothaas, Ber. **67**, 739 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

С. И. ЗАВЬЯЛОВ, В. И. ГУНАР, Г. Н. ПЕРШИН и С. Н. МИЛОВАНОВА

ХИМИЯ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ И БАКТЕРИОСТАТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА, СОДЕРЖАЩИХ ДЛИННЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

В предыдущей работе [1] нами было осуществлено алкилирование дигидрорезорцина разветвленными аллильными бромидами, и в результате получены 2-алкилпроизводные (I), (II), (III) и (IV), энолацетаты которых оказались обладающими антигельминтным действием:

$$\text{дигидрорезорцин} \xrightarrow{BrCH_2CH{=}CRCH_3} \text{2-}(CH_2CH{=}CRCH_3)\text{-дигидрорезорцин} \longrightarrow \text{2-}(CH_2CH{=}CRCH_3)\text{-3-}OCOCH_3$$

(I)—(V) (VI)—(IX)

(I) $R{=}CH_3$;
(II), (VI) $R{=}(CH_2)_3CH(CH_3)_2$
(III), (VII) $R{=}(CH_2)_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$
(IV), (VIII) $R{=}(CH_2)_3CHCH_3(CH_2)_3CH(CH_3)_2$
(V), (IX) $R{=}C_9H_{19}$

В настоящем сообщении описаны дальнейшие исследования в области физиологически активных производных дигидрорезорцина, содержащих длинные алифатические цепи. Для синтеза этих соединений, кроме реакции С-алкилирования, нами использовались также О-ацилирование дигидрорезорцина хлорангидридами высших карбоновых кислот и гидрирование 4-алкилрезорцинов, легко образующихся при восстановлении продуктов ацилирования резорцина жирными кислотами [2]. При алкилировании дигидрорезорцина 1-бром-3-метил-$\Delta^{2,3}$-додеценом в метанольной среде было выделено соответствующее 2-алкилпроизводное (V), которое при кипячении с уксусным ангидридом дало энолацетат (IX).

При нагревании хлорангидрида ундекановой кислоты с натриевым или лучше серебряным производным дигидрорезорцина в бензоле в результате реакции О-ацилирования был получен О-ундеканоилдигидрорезорцин (X), строение которого подтверждено щелочным омылением до ундекановой кислоты и дигидрорезорцина

$$\text{3-OMe-циклогексенон} + ClCOC_{10}H_{21} \longrightarrow \text{3-}OCOC_{10}H_{21}\text{-циклогексенон (X)} \longrightarrow \text{дигидрорезорцин} + HOOCC_{10}H_{21}$$

$Me{=}Na,\ Ag$

Гидрирование 4-ундецилрезорцина над скелетным никелем в щелочной среде привело к 4-ундецилдигидрорезорцину (XI), который с небольшим выходом был получен также при восстановлении диметилово-

Соединение	Наименование								
	стафилококк золотистый	стрептококк гомолитический	кишечная палочка	брюшнотифозная палочка	дизентерийная палочка Флекснера	дифтерийная палочка шт. PW_8	синегнойная палочка	протей вульгарный	споры антракоида
(I)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(II)	1 : 8000	1 : 4000	0	0	0	0	0	0	0
(III)	1 : 16 000	1 : 8000	0	0	0	0	0	0	1 : 8000
(IV)	1 : 12 5000	1 : 31 250	0	0	0	1 : 31250	0	0	1 : 31250
(V)	1 : 4000	1 : 4000	0	0	0	0	0	0	0
(VI)	1 : 3200	1 : 1600	0	1 : 800	0	1 : 800	0	0	1 : 800
(VII)	1 : 1600	1 : 800	0	0	0	1 : 1600	0	0	1 : 800
(VIII)	1 : 10 0000	1 : 25 000	0	0	0	1 : 25000	0	0	0
(IX)	1 : 3000	1 : 1600	0	0	0	0	0	0	0
(X)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(XI)	0	0	0	0	0	1 : 4000	0	0	0
(XIV)	1 : 4000	1 : 2000	0	0	0	0	0	0	0
(XV)	1 : 800	1 : 800	1 : 800	1 : 800	1 : 800	1 : 800	1 : 800	1 : 800	1 : 800
(XVI)	0	0	0	0	0	0	0	0	0

го эфира 4-ундецилрезорцина посредством лития в жидком аммиаке в присутствии спирта. 4-Ундецилдигидрорезорцин (XI) с кипящим уксусным ангидридом образовал энолацетат (XII) или (XIII), а при действии N-бромсукцинимида дал 2-бром-4-ундецилдигидрорезорцин (XIV).

$ClCOC_{10}H_{21}$; Zn ; Ni ; $(CH_3)_2SO_4$; Li, жидк. NH_3, спирт ; NBS ; $(CH_3CO)_2O$

$COC_{11}H_{21}$; $C_{11}H_{23}$; (XI) ; (XIV) ; (XIII) ; (XII) ; OCH_3 ; Br ; $OOCCH_3$

Ранее описанные дикетоны (I — IV) [1] и их энолацетаты (VI — VIII), а также вновь полученные производные дигидрорезорцина были испытаны на бактериостатическое и фунгистатическое действие in vitro (см. таблицу). Препараты (I, II, III, XI) и 2-бромдигидрорезорцин испытывались в отношении кислотоустойчивых бактерий и грибков, начиная с разведения 1 : 1000, в отношении остальных бактерий, начиная с разведения 1 : 200. Препараты (IV, VI, VII, VIII, X, XIV) испытывались, начиная соответственно с разведений 1 : 200 и 1 : 400. Ввиду неустойчивости соединение (IV) хранилось и испытывалось в виде спиртового раствора; приведенные для него разведения относятся к чистому веществу.

Как видно из приведенных в таблице максимальных разведений, при которых задерживается рост микроорганизмов, 4-ундецилдигидрорезорцин (XI), его 2-бромпроизводное (XIV), дикетоны (IV) и (V) обладают

Таблица

микроорганизма							
палочка человеческого туберкулеза	палочка птичьего туберкулеза	кислото-устойчивый сапрофит B_5	микро-спорон	трихо-фитон	ахорион	актино-мицет	дрожже-подобный грибок Can alb.
1 : 2000	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000	0	1 : 1000	1 : 8000	0
1 : 16000	1 : 16000	1 : 8000	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000	0
1 : 32000	1 : 32000	1 : 16000	1 : 1000	1 : 1000	1 : 2000	1 : 16000	0
1 : 2 000 000	1 : 2000000	1 : 1000000	0	0	0	1 : 4000	0
1 : 2 000 000	1 : 60000	1 : 8000	—	—	—	—	—
1 : 25 000	1 : 25000	1 : 400	1 : 3200	1 : 1600	1 : 6400	1 : 800	0
1 : 6000	1 : 25000	1 : 800	1 : 1000	1 : 1000	1 : 2000	1 : 1000	0
1 : 50000	1 : 50000	0	0	0	0	0	0
1 : 200000	1 : 100000	1 : 100000	1 : 6000	1 : 6000	1 : 6000	0	0
1 : 50000	1 : 12000	1 : 6000	1 : 50000	1 : 12000	1 : 25000	1 : 3000	1 : 400
1 : 125000	1 : 60000	1 : 30000	0	0	0	0	0
1 : 4000000	1 : 1000000	1 : 500000	1 : 16000	1 : 16000	1 : 30000	1 : 30000	1 : 1000
1 : 6000	1 : 1600	1 : 1600	1 : 1600	1 : 800	1 : 800	1 : 800	1 : 400
1 : 2000	0	0	0	0	0	1 : 1000	1 : 1000

высокой бактериостатической активностью в отношении палочек человеческого и птичьего туберкулеза. Дикетон (IV) и его энолацетат (VIII) имеют заметную активность против кокковых бактерий, а дикетон (IV) и 4-ундецил-2-бромдигидрорезорцин (XIV) проявляют значительную активность в отношении кислотоустойчивого сапрофита B_5. Простейшие производные дигидрорезорцина — энолацетат дигидрорезорцина (XV) [3] и 2-бромдигидрорезорцин (XVI) [4] лишены сколько-нибудь заметного бактериостатического действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-(3′-Метил-$\Delta^{2'}$-додеценил)дигидрорезорцин (V). К раствору 105,5 *г* нонилметилвинилкарбинола [т. кип. 125—135° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4385], полученного гидрированием нонилметилэтинилкарбинола [5], в 150 *мл* изооктана и 10 *мл* пиридина при —10° добавили 53 *г* трехбромистого фосфора в 60 *мл* изооктана. Раствор нагрели до 10°, промыли разбавленным раствором бикарбоната натрия и водой, высушили сернокислым магнием и упарили в вакууме. Полученный бромид использовался в реакции алкилирования без предварительной очистки.

К раствору метилата, приготовленному из 12,5 *г* натрия и 30 *мл* метанола, прибавили 60 *г* дигидрорезорцина и затем вышеуказанный бромид. После 2-часового кипячения раствор упарили в вакууме досуха. Остаток обработали 3%-ной щелочью и экстрагировали эфиром. Щелочной слой при охлаждении подкислили разбавленной соляной кислотой, и выпавший осадок перекристаллизовали из 80%-ного метанола. Получено 23,4 *г* 2-(3′-метил-$\Delta^{2'}$-додеценил)дигидрорезорцина (V) с т. пл. 95—96°. Найдено: С 77,90; 78,20; Н 10,90; 11,10%. $C_{19}H_{32}O_2$. Вычислено: С 78,03; Н 11,03%.

2-(3′-Метил-$\Delta^{2'}$-додеценил) дигидрорезорцин при кипячении с уксусным ангидридом, как описано ранее [1], дал энолацетат (IX) с т. кип. 162—164° 0,05 *мм*); n_D^{20} 1,4860; выход 93%. Найдено: С 75,37; 75,40; Н 10,11; 10,10%. $C_{21}H_{31}O_3$. Вычислено С 75,40; Н 10,25%.

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 108—109° (из смеси метанола с диоксаном). Найдено: N 11,37; 11,33%. $C_{27}H_{38}N_4O_6$ Вычислено: N 10,88%.

О-ундеканоилдигидрорезорцин (X). 1. Смесь калиевого производного дигидрорезорцина, приготовленного из 6 *г* дигидрорезорцина, и 10 *г* хлорангидрида ундекановой кислоты в 50 *мл* бензола кипятили 2 часа, после отгонки

растворителя остаток обработали содовым раствором и экстрагировали эфиром. При двукратной перегонке в вакууме получено 3 *г* О-ундеканоил дигидрорезорцина (X) с т. кип. 168—172° (2 *мм*); n_D^{20}1,4685. Найдено: С 72,80; 73,02; Н 10,12; 10,23%. $C_{17}H_{28}O_3$. Вычислено: С 72,82; Н 10,06%.

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 90—91 (из метанола). Найдено: N12,53, 12,40%. $C_{23}H_{32}O_6N_4$. Вычислено: N 12,17%.

2. Смесь серебряной соли дигидрорезорцина, приготовленной из 3 *г* дигидрорезорцина, и 5 *г* хлорангидрида ундекановой кислоты в 30 *мл* бензола кипятили 2 часа. После фильтрования и удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 3,3 *г* О-ундеканоилдигидрорезорцина.

4-Ундеканоилрезорцин. Смесь 10 *г* резорцина, 10 *г* ундекановой кислоты и 10 *г* безводного хлористого цинка нагревали при 150—160° в течение 2 час; после промывания водой и изооктаном и перекристаллизации остатка из смеси изооктана и бензола получено 5 *г* 4-ундеканоилрезорцина с т. пл. 68—70°. Найдено: С 73,72; 73,77; Н 9,29; 9,29%.$C_{17}H_{26}O_3$. Вычислено: С 73,34; Н 9,41%.

4-Ундецилрезорцин. Смесь 10 *г* 4-ундеканоилрезорцина, 20 *г* амальгамированного цинка, 5 *мл* уксусной кислоты и 100 *мл* соляной кислоты (1:1) кипятили до исчезновения реакции на хлорное железо (3—4 часа); продукт восстановления экстрагировали эфиром, а после удаления эфира кристаллический продукт реакции промыли изооктаном. Получено 8 *г* 4-ундецилрезорцина с т. пл. 74—75° (из изооктана). Найдено: С 77,01; 77,25; Н 10,81; 10,84% $C_{17}H_{28}O_2$. Вычислено: С 77,22; Н 10,67%.

Диметиловый эфир 4-ундецилрезорцина. К смеси 8 *г* 4-ундецилрезорцина и 14 *г* едкого натра в 50 *мл* воды при 65—70° при энергичном перемешивании порциями добавили 40 *г* диметилсульфата. Продукт реакции экстрагировали эфиром и после удаления растворителя остаток перегнали. Получено 6,5 *г* диметилового эфира 4-ундецилрезорцина с т. кип. 182—185° (2 *мм*); n_D^{19}1,4962. Найдено: С 77,81; 77,75; Н 10,88; 10,94%. $C_{19}H_{32}O_2$. Вычислено: С 78,03; Н 11,03%.

4-Ундецилдигидрорезорцин (XI). 1. 5,8 *г* 4-ундецилрезорцина гидрировали в растворе 1,3 *г* едкого кали в 25 *мл* воды и 15 *мл* спирта над 6 *г* скелетного никеля. За 6 час. поглотилось ~300 *мл* водорода (21°, 745 *мм*). Раствор отфильтровали, подкислили разбавленной соляной кислотой, обработали избытком бикарбоната натрия и экстрагировали эфиром. Из щелочного раствора при подкислении соляной кислотой выпал осадок, который был отфильтрован, промыт изооктаном и перекристаллизован из этого же растворителя. Получено 2 *г* 4-ундецилдигидрорезорцина (XI) с т. пл. 60—61°. Найдено; С 76,30; 76,48; 11,29; Н 11,41%. $C_{17}H_{30}O_2$. Вычислено: С 76,64; Н 11,35%.

2. К 5 *г* диметилового эфира резорцина в 500 *мл* жидкого аммиака 100 *мл* эфира внесли порциями 5 *г* натрия при одновременном постепенном добавлении вычисленного количества спирта. После удаления растворителей остаток был смешан с разбавленной соляной кислотой. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 час. и затем обрабатывали избытком раствора бикарбоната натрия. При последующем подкислении соляной кислотой удалось выделить лишь следы 4-ундецилдигидрорезорцина.

Энолацетат 4-ундецилдигидрорезорцина (XII) или (XIII). Смесь 2,8 4-ундецилдигидрорезорцина (XI) и 15 *мл* уксусного ангидрида кипятили в течение 1 часа. При разгонке в вакууме получено 2,4 *г* жидкого вещества с т. кип. 196—201° (3*мм*), из которого при вымораживании выделено 0,5 кристаллического энолацетата с т. пл. 39—41° (из изооктана). Найдено: С 73,64; 73,78; Н 10,31; 10,31%. $C_{19}H_{32}O_3$. Вычислено: С 73,98; Н 10,46%.

2-Бром-4-ундецилдигидрорезорцин (XIV). Смесь 1 *г* 4-ундецилдигидрорезорцина (XI) и 0,8 *г* N-бромсукцинимида в 10 *мл* четыреххлористого углерода

кипятили в течение $^{1}/_{2}$ часа, раствор упарили в вакууме досуха, остаток обработали водой и изооктаном. Полученный осадок перекристаллизовали из изооктана. Получено 0,8 *г* 2-бром-4-ундецилдигидрорезорцина (XIV) с т. пл. 87—89°. Найдено: Br 22,80; 22,91%. $C_{17}H_{29}O_2Br$. Вычислено: Br 23,19%.

ВЫВОДЫ

1. При алкилировании дигидрорезорцина 1-бром-3-метил-$\Delta^{2,3}$-додеценом получен 2-(3′-метил-$\Delta^{2'}$-додеценил)дигидрорезорцин (V), который с уксусным ангидридом дал соответствующий энолацетат (IX). При взаимодействии хлорангидрида ундекановой кислоты с металлическими производными дигидрорезорцина образовался О-ундеканоилдигидрорезорцин (X). Восстановление 4-ундецилрезорцина привело к 4-ундецилдигидрорезорцину (XI), из которого реакцией с N-бромсукцинимидом был получен 2-бром-4-ундецилдигидрорезорцин (XIV).

2. Дикетоны (IV) и (V), а также 4-ундецилдигидрорезорцин (XI) и его 2-бромпроизводное (XIV) обладают высокой бактериостатической активностью in vitro в отношении палочек человеческого и птичьего туберкулеза. Дикетон (IV) и его энолацетат (VIII) имеют заметную активность против кокковых бактерий. Дикетон (IV) и 2-бром-4-ундецилдигидрорезорцин (XIV) проявляют значительную активность в отношении кислотоустойчивого сапрофита B_5.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
7.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Гунар, С. И. Завьялов и А. И. Кротов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 358.
2. R. D. Desai, W. S. Waravdekar, Proc. Indian Acad. Sci. **13A**, 177 (1941).
3. M. Bornstein, R. Pappo, J. Szmuszkovicz, Bull. Res. Council Israel 2, 273 (1952).
4. G. Merling, Liebigs Ann. Chem. **278**, 42 (1893).
5. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский и В. Ф. Рябченко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 964.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Л. А. ЯНОВСКАЯ, С. С. ЮФИТ и В. Ф. КУЧЕРОВ

ХИМИЯ АЦЕТАЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 1. ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТЕТРАЭТИЛАЦЕТАЛЕЙ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *

Начиная с 1949 г., в химической литературе появилось большое количество американских [1—7], японских [8—13] и канадских [14—16] патентов на применение реакции конденсации эфиров ортомуравьиной кислоты с различными виниловыми эфирами в качестве метода синтеза соответствующих ацеталей малонового диальдегида. Только недавно эта реакция была описана более подробно [17, 18], причем в работе Протопоповой и Сколдинова [18] этот метод получил наиболее систематическое и полное завершение.

С целью синтеза тетраацеталей различных β-дикарбонильных соединений, необходимых нам для дальнейшего использования в реакциях наращивания изопреноидных цепей, мы изучили присоединение этилового эфира ортомуравьиной кислоты к виниловым эфирам следующих типов: 1) к β-замещенным виниловым эфирам — пропенилэтиловому эфиру, β-бромвинилэтиловому эфиру, β-изопропилвинилэтиловому эфиру, β,β-диметилвинилэтиловому эфиру; 2) к α-замещенным виниловым эфирам — изопропенилэтиловому эфиру и α, β-диметилвинилэтиловому эфиру; 3) к одному представителю циклических виниловых эфиров-1-этоксициклогексену. Оказалось, что пропенилэтиловый эфир и β-бромвинилэтиловый эфир легко и гладко реагируют с ортомуравьиным эфиром в молярных соотношениях в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора, хлористого цинка и других катализаторов типа Фриделя — Крафтса (хлористый алюминий, четыреххлористое олово, четыреххлористый титан и другие), образуя с высокими выходами (70—80%) тетраэтилацетали, соответственно метилмалонового и броммалонового диальдегида, по схеме

$$RCH{=}CHOC_2H_5 + CH(OC_2H_5)_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_2CHCHRCH(OC_2H_5)_2$$
$$R{=}CH_3,\ Br$$

В обоих случаях отмечено также образование небольших количеств более высококипящих продуктов, представляющих собой, по-видимому, вторичные продукты присоединения винилового эфира к тетраацеталю образующегося диальдегида. Строение тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида было подтверждено превращением его при реакции с гидразином в известный 4-метилпиразол [19], идентифицированный в виде пикрата. Строение тетраацеталя броммалонового диальдегида было подтверждено сравнением с литературными данными [20] для тетраацеталя броммалонового диальдегида, полученного иным путем, а также кислотным гидролизом в хорошо известный кристаллический броммалоновый диальдегид, идентифицированный по смешанной пробе плавления с заведомым образцом [21].

---

* Работа доложена на Всесоюзном совещании по химии терпенов и терпеноидов в г. Вильнюсе 2—4/VI 1959 г.

Реакция присоединения ортомуравьиного эфира к β-изопропилвинилэтиловому эфиру и β, β-диметилвинилэтиловому эфиру проходит менее активно и приводит к соответствующим тетраэтилацеталям изопропил- и диметилмалонового диальдегида с выходами 20—30%. Бо́льшая часть винилового эфира в этом случае возвращается из реакции неизмененной. Строение полученных тетраацеталей было подтверждено кислотным гидролизом до соответствующих диальдегидов, которые без выделения были окислены перманганатом калия в известные изопропил- [22] и диметилмалоновую [23] кислоты.

α-Замещенные виниловые эфиры заметно отличаются от β-замещенных по условиям проведения реакции с ортомуравьиным эфиром. Оказалось, что в случае α-замещенных виниловых эфиров удовлетворительное каталитическое действие оказывает только хлористый цинк. Эфират трехфтористого бора приводит к осмолению α-замещенного винилового эфира, а четыреххлористый титан, четыреххлористое олово, эфират треххлористого алюминия и другие катализаторы вызывают побочные процессы расщепления, в результате чего образуется сложная смесь низкокипящих продуктов реакции, которые нами ближе не исследовались. Кроме того, при реакциях с α-замещенными виниловыми эфирами необходимо применять не менее чем двукратый избыток ортомуравьиного эфира. Таким путем, при взаимодействии изопропенилэтилового эфира и α, β-диметилвинилэтилового эфира с ортомуравьиным эфиром в отношении 1 : 2 в присутствии хлористого цинка при 35—45°, были получены с выходом ~45% тетраэтилацетали ацетоуксусного и α-метилацетоуксусного альдегида по схеме

$$RCH{=}C(R')OC_2H_5 + CH(OC_2H_5)_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_2CHCHRC(OC_2H_5)_2R'$$
$$R'{=}CH_3;\quad R{=}H \text{ или } CH_3$$

Следует отметить, что в обоих случаях было получено до 10% вторичных продуктов реакции, выяснение строения которых явится предметом последующих сообщений.

Строение тетраэтилацеталя ацетоуксусного альдегида, упомянутого ранее только в одном из патентов [24], было подтверждено превращением его в известный 3(5)-метилпиразол [25], идентифицированный в виде пикрата и комплексной соли с азотнокислым серебром. Для подтверждения строения тетраэтилацеталя α-метилацетоуксусного альдегида последний был превращен в 4, 5(3)-диметилпиразол [26], идентифицированный в виде пикрата.

Помимо рассмотренных выше примеров нами была подробно изучена реакция между 1-этоксициклогексеном и ортомуравьиным эфиром. Эта реакция катализуется также только хлористым цинком, и для достижения максимального выхода (~30%) тетраэтилацеталя 1-формилциклогексанона необходимо применять значительный избыток ортомуравьиного эфира (3—4 моля на моль 1-этоксициклогексена) и эквимолярное количество хлористого цинка

$$C_6H_9{-}OC_2H_5 \rightarrow C_6H_{10}(OC_2H_5)_2{-}CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow \text{(пиразол, N, NH)}$$

При этой реакции также образуется значительное количество вторичных продуктов конденсации, изучение которых продолжается. При увеличении количества хлористого цинка свыше эквимолярного выход тетраэтилацеталя 1-формилциклогексанона снижается и образуется значительное количество смолистых продуктов реакции. Строение тетраэтилацеталя 1-формилциклогексанона было подтверждено превраще-

нием его в тетрагидроиндазол [27] при реакции с гидразином в кислой среде.

В дополнение к литературным данным мы установили, что помимо катализаторов, отмеченных в литературе, хорошим катализатором для реакции винилэтилового эфира с ортомуравьиным эфиром является также хлористый цинк. Интересно отметить, что при проведении реакции между ортомуравьиным эфиром и винилэтиловым эфиром в соотношении 1 : 1 при 40—50° в присутствии четыреххлористого титана образуется значительное количество (до 31%), 1,1,3,5,5-пентаэтоксипентана.

Нами было показано, что ортоуксусный эфир также способен реагировать с винилэтиловым эфиром. Наилучшие результаты были получены при применении смешанного катализатора (эфирата трехфтористого бора и хлористого цинка) при нагревании смеси до 50—60° в течение 6 час. В этих условиях образуется описанный выше тетраэтилацеталь ацетоуксусного альдегида с выходом 30% по схеме

$$CH_2{=}CHOC_2H_5 + CH_3C(OC_2H_5)_3 \longrightarrow CH_3C(OC_2H_5)_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

Мы испытали поведение в реакции с ортомуравьиным эфиром также некоторых сложных виниловых эфиров. Выяснилось, что винилацетат реагирует с ортомуравьиным эфиром при 30—40° только в присутствии смеси эфирата трехфтористого бора и желтой окиси ртути, причем в результате обменной реакции с выходом до 25% образуется тетраэтилацеталь малонового диальдегида, выход которого может быть повышен до 40—50% при прибавлении в реакционную смесь небольших количеств трихлоруксусной кислоты. Все попытки ввести в реакцию 1-ацетоксициклогексен не увенчались успехом.

Рассматривая дикетен как своеобразный внутренний сложный виниловый эфир, мы решили испытать действие на него ортомуравьиного эфира. Хотя дикетен и реагирует легко с ортомуравьиным эфиром в присутствии эфирата трехфтористого бора, но реакция проходит не по типу присоединения по двойной связи, а с разрывом сложноэфирной связи дикетена, что приводит к образованию кристаллического енольного эфира (I). Енольный эфир (I) — красивые белые кристаллы с сильным запахом аниса, т. пл. 29—30° — оказался идентичным полученному ранее Клайзеном [28] этиловому эфиру β-этоксикротоновой кислоты и при реакции с 2,4-динитрофенилгидразином дал 2,4-динитрофенилгидразон ацетоуксусного эфира

$$\begin{array}{l} CH_3C = CH \\ \;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\;\; | \\ \;\;\;\;O - CO \end{array} \xrightarrow{HC(OC_2H_5)_3} \begin{array}{l} CH_3C{=}CHCOOC_2H_5 \\ \;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;OC_2H_5 \end{array} \quad (I)$$

Интересуясь возможностью присоединения ортомуравьиного эфира к активированным двойным связям, мы исследовали присоединение ортомуравьиного эфира к стиролу, которое могло бы привести к диэтилацеталю β-этоксидигидрокоричного альдегида

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + CH(OC_2H_5)_3 \longrightarrow C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

Как известно [29], ацеталь способен легко присоединяться к стиролу, образуя с высоким выходом этиловый эфир β-этоксидигидрокоричного спирта. С другой стороны, на реакцию присоединения ортоэфиров к изобутилену, индену и циклопентадиену был взят патент Копенхейвером [30], который в другом из своих патентов [31] отмечал, что тиоортомуравьиный эфир присоединяется к стиролу в присутствии эфирата трехфтористого бора при нагревании при 50° в течение 6 час. Получающийся

при этом продукт при обработке 2,4-динитрофенилгидразином дал 2,4-динитрофенилгидразон коричного альдегида, однако выходы при этом указаны не были. Мы провели подробное обследование реакции ортомуравьиного эфира со стиролом. Несмотря на широкое варьирование условий реакции (температура, время, соотношения реагентов, введение растворителей, использование различных ионных и радикальных катализаторов), выход искомого диэтилацеталя β-этоксидигидрокоричного альдегида не превышал 5% на исходный стирол, и бо́льшая часть стирола возвращалась неизмененной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные продукты: винилэтиловый эфир — продажный препарат, очищен обработкой и перегонкой над натрием; т. кип. 35—36°; n_D^{20} 1,3775. β-Бромвинилэтиловый эфир, получен отщеплением бромистого водорода от α, β-дибромэтилового эфира посредством диэтиланилина [32]; т. кип. 44—46° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4728. Остальные виниловые эфиры получены отщеплением спирта от соответствующих ацеталей, приготовленных по реакции альдегидов и кетонов с тетраэтоксисиланом в присутствии фосфорной кислоты [33], по методу Клайзена [28] с использованием вместо пятиокиси фосфора *p*-толуолсульфоновой кислоты.

Пропенилэтиловый эфир. Смесь 164 *г* диэтилацеталя пропионового альдегида (т. кип. 120—123°; $n_D^{18,5}$ 1,3900), 0,2 *г* *p*-толуолсульфоновой кислоты и 8 *мл* хинолина кипятили в колбе с дефлегматором длиной 50 *см*, собирая дистиллат в приемник с водным раствором соды. Органический слой промыли раствором соды, высушили сульфатом магния, затем обработали натрием и через сутки перегнали над натрием. Получили 68 *г* (66% от теорет.) пропенилэтилового эфира с т. кип. 69—72°; n_D^{18} 1,3990. Аналогично получены: изопропенилэтиловый эфир из диэтилкеталя ацетона (т. кип. 114—116; n_D^{19} 1,3900); выход 60%; т. кип. 62—64; n_D^{24} 1,3890; β, β-диметилвинилэтиловый эфир из диэтилацеталя изомасляного альдегида (т. кип. 134—135°; n_D^{20} 1,3940); выход 40%; т. кип. 80—91°; n_D^{17} 1,4098; β-изопропилвинилэтиловый эфир из диэтилацеталя изовалерьянового альдегида [т. пл. 64—66 (23—25 *мм*); n_D^{18} 1,4020], выход 69%; т. кип. 110—114; n_D^{20} 1,4085. Найдено: C 74,00; 73,90; H 12,50 12,42%. $C_7H_{14}O$. Вычислено: C 73,76; H 12,36%.

α, β-Диметилвинилэтиловый эфир из диэтилкеталя метилэтилкетона (т. кип. 118—122°; $n_D^{19,5}$ 1,4000); выход 70%; т. кип. 89—92°; n_D^{19} 1,4060. Найдено: C 71,89; 71,88; H 12,21; 12,30%. $C_6H_{12}O$. Вычислено: C 71,95; H 12,08%.

1-Этоксициклогексен из диэтилкеталя циклогексанона [т. кип. 74—76° (14 *мм*): n_D^{18} 1,4320] при нагревании в вакууме (180—190 *мм*) при 140—160° в присутствии *p*-толуолсульфокислоты и хинолина; выход 77%; т. кип. 57—59° (16—18 *мм*); $n_D^{16,5}$ 1,4592.

Катализаторы: эфират трехфтористого бора очищен перегонкой т. кип. 126—128°; раствор продажного безводного хлористого цинка в абсолютном эфире, содержащий 95 *г* хлористого цинка в 165 *г* эфира.

Тетраэтилацеталь малонового диальдегида. К смеси 148 *г* (1*M*) ортомуравьиного эфира и 50 *мл* эфирного раствора хлористого цинка добавили постепенно 72 *г* (1*M*) винилэтилового эфира так, чтобы температура не превысила 35°, затем нагревали и перемешивали 2 часа при 40—50°. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, промыли избытком 15—20%-ного водного раствора едкого натра, органический слой отделили, водный слой извлекли эфиром. Объединенные органический и эфирный слои высушили сульфатом магния, эфир отогнали. Разгонкой остатка в вакууме выделили 168 *г* (76% от теорет.) тетраэтилацеталя малонового диальдегида с т. кип. 90—94° (6—7 *мм*); n_D^{19} 1,4070. Найдено: C 59,94; 59,94; H 11,00; 11,00%. $C_{11}H_{24}O_4$. Вычислено: C 59,97; H 10,98.

Тетраэтилацеталь метилмалонового диальдегида. Получен аналогично вышеописанному. Из 29,6 *г* (0,2*М*) ортомуравьиного эфира и 12,9 *г* (0,15*М*) пропенилэтилового эфира в присутствии 5 *мл* эфирного раствора хлористого цинка после обычной обработки и перегонки получено 25 *г* (70% от теорет.) (тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида с т. кип. 68—75° (1*мм*); n_D^{18} 1,4152, повторная перегонка дала чистый тетраацеталь с т. кип. 65—67° (1 *мм*); n_D^{18} 1,4160. Найдено: С 61,30; 61,20; Н 11,20; 12,12%. $C_{12}H_{26}O_4$. Вычислено: С 61,50; Н 11,18%.

Для доказательства строения к смеси 7 *г* (0,1*М*) хлоргидрата гидразина, 20 *мл* воды и 5 *мл* 1*N* соляной кислоты прибавили по каплям 23,4 *г* (0,1*М*) полученного выше тетраэтилацеталя, смесь перемешивали при 45—50° до растворения органической фазы, после охлаждения обработали 30%-ным раствором едкого натра, верхний слой отделили, щелочной слой извлекли эфиром. Объединенные верхний и эфирный слои высушили сульфатом магния, остаток после отгонки летучих частей на кипящей водяной бане разогнали в вакууме. Получили 4 *г* (50% от теорет.) 4-метилпиразола с т. кип. 67—68° (2 *мм*); $n_D^{16,5}$ 1,4930; полученный из него обычным образом пикрат имел т. пл. 147—148 (из воды или бензола), что отвечает литературным данным [19]. Найдено: N 22,53; 22,62%. $C_{10}H_9O_7N_5$. Вычислено: N 22,51%.

Тетраэтилацеталь броммалонового диальдегида. К смеси 29,6 *г* (0,2*М*) ортомуравьиного эфира и 2,5 *мл* эфирата трехфтористого бора добавили по каплям 30,2 *г* (0,2*М*) β-бромвинилэтилового эфира так, чтобы температура не превышала 40°, нагрели час при 40—50°, после охлаждения прибавили 10 *мл* пиридина. Разгонкой полученной смеси выделили 46 *г* (76,6% от теорет.) тетраэтилацеталя броммалонового диальдегида с т. кип. 125——127° (7 *мм*) и 108—108,5° (3 *мм*); n_D^{18} 1,4470, что соответствует литературным данным [20]. Найдено: С 43,89; 43,96; Н 7,67; 7,70%. $C_{11}H_{23}O_4Br$. Вычислено: С 44,15; Н 7,75%.

Для подтверждения строения 14 *г* тетраэтилацеталя броммалонового диальдегида перемешивали при 50—55° с 20 *мл* соляной кислоты (1:1) до растворения, при охлаждении смеси выпал кристаллический осадок броммалонового диальдегида, который отделили фильтрованием, промыли ледяной водой и высушили в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Получено 1,8 *г* броммалонового диальдегида с т. пл. 136—138° (из воды), не дающего депрессии при смешанной пробе плавления с заведомым образцом [21].

Тетраэтилацеталь изопропилмалонового диальдегида. Реакция проведена аналогично предыдущему с 22,2 *г* (0,15*М*) ортомуравьиного эфира и 11,4 *г* (0,1*М*) β-изопропилвинилэтилового эфира в присутствии 1,25 *мл* эфирата трехфтористого бора. После нагревания при 50—60° в течение 2 час. добавили 5 *г* соды, перемешивали 30 мин. при той же температуре, профильтровали. После перегонки выделили 5,8 *г* (22% от теорет.) тетраэтилацеталя изопропилмалонового диальдегида с т. кип. 81—82,5° (1 *мм*); n_D^{18} 1,4300. Найдено: С 64,53; 64,50; Н 11,40; 11,40%. $C_{14}H_{30}O_4$. Вычислено С 64,08; Н 11,53%.

Для подтверждения строения к раствору 2,18 *г* перманганата калия в 60 *мл* 1*N* соляной кислоты прибавили по каплям 7 *г* полученного выше тетраэтилацеталя при температуре не выше 30°. Затем двуокись марганца отфильтровали, фильтрат подкислили концентрированной соляной кислотой, тщательно извлекли эфиром. Эфирную вытяжку высушили сульфатом магния и после удаления эфира получили ~1 *г* изопропилмалоновой кислоты с т. пл. 87° с разложением (из бензола), что соответствует литературным данным [22].

Тетраэтилацеталь диметилмалонового диальдегида. Смесь 10 *г* (0,1*М*) β, β-диметилвинилэтилового эфира, 22,2 *г* (0,15*М*) ортомуравьиного эфира и 5 *мл* эфирного раствора хлористого цинка нагревали 3 часа при 70°, после чего оставили на несколько дней при комнатной температуре. Продукт обработали аналогично предыдущему. Разгонкой выделили 9 *г* (36% от

теорет.) тетраэтилацеталя диметилмалонового диальдегида с т. кип. 85° (3 *мм*); n_D^{17} 1,4210. Найдено: С 62,22; 62,35; Н 11,07; 11,22%. $C_{13}H_{28}O_4$. Вычислено: С 62,87; Н 11,37%.

Строение подтверждено аналогично вышеописанному для тетраэтилацеталя изопропилмалонового диальдегида. Из 7 *г* полученного выше тетраэтилацеталя диметилмалонового диальдегида получили 1,45 *г* диметилмалоновой кислоты с т. пл. 188,5—190,5° (из бензола и петролейного эфира), что соответствует литературным данным [23]. Найдено: С 45,47; 45,40; Н 6,00; 6,03%. $C_5H_8O_4$. Вычислено: С 45,45; Н 6,10%.

Тетраэтилацеталь ацетоуксусного альдегида. а) К смеси 19,6 *г* (0,2*М*) ортомуравьиного эфира и 5 *мл* эфирного раствора хлористого цинка добавили по каплям при температуре не свыше 45—48° раствор 8,6 *г* (0,1*М*) изопропенилэтилового эфира в 20 *г* ортомуравьиного эфира. Смесь нагревали при 50—60° в течение 3 час. После обычной обработки и разгонки выделено 11 *г* (48% от теорет.) тетраэтилацеталя ацетоуксусного альдегида с т. кип. 73—76° (2 *мм*); n_D^{22} 1,4170. Найдено: С 61,38; 61,14; Н 10,71; 10,71%. $C_{12}H_{26}O_4$. Вычислено: С 61,50; Н 11,18%.

б) Смесь 16,2 *г* (0,1*М*) ортоуксусного эфира, 1,25 *мл* эфирата трехфтористого бора и 10 *мл* эфирного раствора хлористого цинка перемешивали при 50—60° в течение 6 час., после чего продукт реакции обработали диэтаноламином. После разгонки выделили 7,2 *г* (30% от теорет.) описанного выше тетраэтилацеталя ацетоуксусного альдегида с т. кип. 96—101° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4138.

Для подтверждения строения 18,9 *г* (0,08*М*) полученного выше тетраэтилацеталя по вышеприведенной методике превратили в 4 *г* (60% от теорет.) 3, 5-метилпиразола с т. кип. 59° (1 *мм*); $n_D^{16,5}$ 1,4972. Полученная из него комплексная соль с нитратом серебра имела т. пл. 120°, что соответствует литературным данным [25]. Обычным путем получен пикрат с т. пл. 140—141° (из бензола), что отвечает литературным данным [25]. Найдено: N 22,57; 22,77%. $C_{10}H_9O_7N_5$. Вычислено: N 22,51%.

Тетраэтилацеталь α-метилацетоуксусного альдегида. К 22,2 *г* (0,15*М*) ортомуравьиного эфира и 10 *мл* эфирного раствора хлористого цинка прибавили по каплям раствор 10 *г* (0,15*М*) α, β-диметилвинилэтилового эфира в 10 *г* ортомуравьиного эфира так, чтобы температура не превысила 35°, нагревали смесь при 45—50° в течение 1,5 час. После обычной обработки и разгонки выделили 11 *г* (44% от теорет.) тетраэтилацеталя α-метилацетоуксусного альдегида с т. кип. 100—105° (10 *мм*); n_D^{18} 1,4230. После повторной перегонки продукт имел т. кип. 103—104° (10 *мм*). Найдено: С 62,50; Н 11,16%. $C_{13}H_{28}O_4$. Вычислено С 62,87; Н 11,37%.

Для подтверждения строения из 6 *г* (0,024*М*) тетраэтилацеталя обычным путем получили 0,3 *г* 4,5-диметилпиразола с т. кип. 110—111° (14 *мм*). Полученный из него пикрат имел т. пл. 150—152° (из смеси бензола с петролейным эфиром), что соответствует литературным данным [26]. Найдено: N 21,80%. $C_{11}H_{11}O_7N_5$. Вычислено: N 21,54%.

Тетраэтилацеталь 1-формилциклогексанона. К смеси 59,2 *г* (0,4*М*) ортомуравьиного эфира и раствора 13,6 *г* (0,1*М*) хлористого цинка в 10 *мл* абсолютного эфира добавили по каплям 12,4 *г* (0,1*М*) 1-этоксициклогексена при температуре не свыше 30°, затем нагревали час при 40°. После обычной обработки путем двукратной разгонки выделено 8,6 *г* (30% от теорет.) тетраэтилацеталя 1-формилциклогексанона с т. кип. 109—113° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4527. Тетраацеталь малоустойчив, поэтому анализ его не дал удовлетворительных результатов.

Для подтверждения строения тетраацеталя была осуществлена конденсация его с гидразином обычным путем и из 4,8 *г* (0,017 *М*) полученного тетраэтилацеталя было приготовлено 0,8 *г* (40% от теорет.) тетрагидроиндазола с т. кип. 152—153° (15 *м* и т. пл. 81 — 82° (из петролейного

эфира, что соответствует литературным данным [27]). Найдено: N 22,46% $C_7H_{10}N_1$. Вычислено: N 22,92%.
Пикрат полученного тетрагидроиндазола имел т. пл. 154,5—156° (из бензола), что соответствует литературным данным [27]. Найдено: N 19,94; 19,89%: $C_{13}H_{13}O_7N_5$. Вычислено: N 19,94%.

Реакция ортомуравьиного эфира с дикетеном. К смеси 77,8 *г* (0,52 *М*) ортомуравьиного эфира и 1 *мл* эфирата трехфтористого бора добавили по каплям 50 *г* (0,58 *М*) дикетена при 5—7°, оставили на ночь при 0°, на другой день нагрели 4 часа при 40° и оставили при комнатной температуре до исчезновения запаха дикетена. Двукратной разгонкой выделили 54 *г* продукта с т. кип. 55—58° (3 *мм*), из которого вымораживанием выделили 36,8 *г* кристаллического этилового эфира β-этоксикротоновой кислоты с т. пл. 29—30° (из петролейного эфира), что соответствует литературным данным [28]. Найдено: С 60,88; 60,94; Н 8,98; 8,92%. $C_8H_{14}O_3$. Вычислено: С 60,7; Н 8,86%.

Кристаллический продукт при обработке солянокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина образовал 2,4-динитрофенилгидразон ацетоуксусного эфира, который не дал депрессии с заведомым образцом.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция присоединения этилового эфира ортомуравьиной кислоты к некоторым α- и β-замещенным простым виниловым эфирам и 1-этоксициклогексену в присутствии различных катализаторов, позволившая осуществить синтез тетраэтилацеталей различных β-дикарбонильных соединений (замещенных малонового и ацетоуксусного альдегидов).

2. Получены ранее не описанные тетраэтилацетали метил-, изопропил- и диметилмалонового диальдегида, α-метилацетоуксусного альдегида и 1-формилциклогексанона, строение которых доказано.

3. Осуществлена конденсация ортоуксусного эфира с винилэтиловым эфиром в присутствии смешанного катализатора (эфират трехфтористого бора и хлористый цинк), в результате получен тетраэтилацеталь ацетоуксусного альдегида.

4. Изучена реакция этилового эфира ортомуравьиной кислоты с дикетеном и стиролом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2459076, Chem. Abstrs **43**, 4291 (1949).
2. Пат. США 2556312, Chem. Abstrs **46**, 1031 (1952).
3. Пат. США 2500486, Chem. Abstrs **44**, 539 (1950).
4. Пат. США 2502433, Chem. Abstrs **44**, 6430 (1950).
5. Пат. США 2517543, Chem. Abstrs **45**, 1166 (1951).
6. Пат. США 2527533, Chem. Abstrs **45**, 1622 (1951).
7. Пат. США 2823226, Chem. Abstrs **52**, 10161 (1958).
8. Япон. пат. 4773, Р.Ж.Хим., 13932П (1956).
9. Япон. пат. 3071, Chem. Abstrs **51**, 16519 (1957).
10. Япон. пат. 5327, Р.Ж.Хим., 2813П (1957).
11. Япон. пат. 311 (57), Chem. Abstrs **52**, 2899 (1958).
12. Япон. пат. 2169, Р.Ж.Хим., 40563П (1958).
13. Япон. пат. 4510 ('56), Chem. Abstrs **51**, 17085 (1957).
14. Канад. пат. 513718, Р.Ж.Хим., 45638П (1957).
15. Канад. пат. 514918, Р.Ж.Хим., 45637П (1957).
16. Канад. пат. 498247, Р.Ж.Хим. 3564 (1958).
17. R. Justoni, R. Pessina, Gazz. chim. ital. **85**, 34 (1955).
18. Т. В. Протопопова и А. П. Сколдинов, Ж. общ. химии **27**, 57 (1957).
19. K. Auwers, A. Cauer, J. prakt. Chem. [2] **126**, 166 (1930).

20. E. Rothstein, R. Whitelay, J. Chem. Soc. **1953**, 4012.
21. F. Reitzenstein, G. Bönitsch, J. prakt. Chem. [2] **86**, 36 (1912).
22. M. Conrad, C. A. Bichoff, Liebigs. Ann. Chem. **204**, 124 (1880).
23. A. J. Vogel, J. Chem. Soc. **1929**, 1478.
24. Японск. пат. 1526 ('50), Chem. Abstrs **47**, 1730 (1953).
25. K. Auwers, C. Daniel, J. prakt. Chem. (2) **110**, 256 (1925).
26. K. Auwers, H. Kohlhaas, Liebigs Ann. Chem. **437**, 43 (1924).
27. K. Auwers, W. Buschmann, R. Heidenreich, Liebigs Ann. Chem. **435**, 277 (1924).
28. L. Claisen, Ber. **26**, 2729 (1893).
29. O. C. Dremer, J. J. Hawkins, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4595 (1952).
30. Пат. США 2677708, Chem. Abstrs **49**, 1812 (1955).
31. Пат. США 2677707; Chem. Abstrs **49**, 1812 (1955).
32. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная и В. П. Виноградов, Ж. общ. химии **28**, 460 (1958).
33. И. Н. Назаров, С. М. Макин и Б. К. Крупцов, Докл. АН СССР **117**, 823 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Н. И. ШУЙКИН, Н. А. ПОЗДНЯК и В. А. ШЛЯПОЧНИКОВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ТЕТРАЛИНА

СООБЩЕНИЕ 2. АЛКИЛИРОВАНИЕ ТЕТРАЛИНА ГЕПТЕНОМ-1

Из приведенного в нашем предыдущем сообщении [1] литературного обзора по синтезу алкилтетралинов видно, что исследований, посвященных получению гептилтетралинов, до сего времени не имеется. Естественно, что в литературе отсутствуют и физико-химические свойства этого углеводорода. Алкилирование тетралина гептеном-I нами проводилось в проточной системе в контакте с катализатором, полученным путем пропитки окиси алюминия раствором фтористоводородной кислоты, при атмосферном и повышенном давлениях и с промышленным алюмосиликатным катализатором, который применялся нами ранее [1] под номером 5 при каталитическом синтезе амилтетралина

$$C_{10}H_{12} + CH_2{=}CH(CH_2)_4CH_3 \longrightarrow C_{10}H_{11}{-}C_7H_{15}$$

В опытах были найдены условия, в которых выход гептилтетралина составлял 48,7% от теорет. при расчете на гептен-1. Такой выход за один проход получен в опытах при 200° и объемной скорости проведения смеси тетралина и гептена-1 0,25 час$^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный гептен-1 был получен синтезом Гриньяра-Вюрца из бутилбромида и хлористого аллила по методике, описанной Казанским, Тарасовой и Стерлиговым [2]. Гептен-1 кипел при 93—94° (756 *мм*), имел n_D^{20} 1,4000; d_4^{20}0,6981 и йодное число 357. В литературе для гептена-1 приводятся следующие константы: т. кип. 93,64° (760 *мм*); n_D^{20} 1,3998 и d_4^{20}0,6970 [3]. Тетралин кипел при 205—206,5° и имел n_D^{20} 1,5425 и d_4^{20}0,9712 [4].

Алкилирование тетралина в присутствии окиси алюминия, обработанной HF. Алкилирование тетралина в контакте с катализаторами, полученными путем пропитки окиси алюминия фтористоводородной кислотой (10- и 20%-ной HF), проводилось при атмосферном и повышенном давлениях. В каждый опыт было взято 33 *г* ($^1/_4$ *M*) тетралина и 8,2 *г* ($^1/_{12}$ *M*) гептена-1.

Опытами, проведенными в присутствии этого катализатора, было показано, что при атмосферном давлении и 300-350° происходит дегидрогенизация тетралина в нафталин и алкилирование последнего. Выход алкилата с температурой кипения выше 220° не превышал 5%. Из соединенных алкилатов была выделена фракция с т. кип. 290—310° и n_D^{20} 1,5665. Эта фракция, повидимому, состояла из смеси гептилтетралина и гептилнафталина. При давлении 40 *атм* дегидрогенизация тетралина в присутствии этого катализатора наблюдалась только при 350°. При 300° выход гептилтетралиновой

фракции с т. кип. 175—180° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5200 и d_4^{20} 0,9235 составлял 9,1% при расчете на тетралин и 30,5% при расчете на гептен-1.

Алкилирование тетралина в присутствии алюмосиликатного катализатора. При исследовании реакции алкилирования тетралина гептеном-1 в контакте с алюмосиликатным катализатором изучалось влияние температуры, давления, молярных соотношений компонентов на выход алкилата (табл. 1—3). В каждый опыт бралось 66 *г* (0,5 *M*) тетралина; гептен-1 вводился в реакцию в меняющихся количествах, указанных в таблицах. Полученные катализаты перегонялись на колонке эффективностью 15 теоретических тарелок. Фракции, выкипающие до 100°, отгонялись при атмосферном давлении; дальнейшая ректификация проводилась при 6 *мм*. Сначала отгонялся не вступивший в реакцию тетралин, затем отбирались промежуточная фракция в пределах 90—170°, широкая алкилтетралиновая фракция с т. кип. 170—190° и значениями n_D^{20} от 1,5190 до 1,5200 и фракция, кипевшая в интервале 190—210°. Остатки, кипевшие выше 210°, объединялись и в дальнейшем подвергались дополнительной разгонке.

Таблица 1

Влияние температуры на выход алкилата

Давление 40 *атм*; объемная скорость 0,25 час$^{-1}$; молярное отношение тетралина к гептену-1 3 : 1

Номер опыта	Температура в °С	Выход фракций в *г*: т. кип. 170—190° (6 *мм*)	т. кип. 190—210° (6 *мм*)	т. кип. выше 210° (6 *мм*)
1	150	7,0	—	2,0
2	180	12,5	—	3,5
3	200	14,0	5,2	1,5
4	300	12,0	2,1	0,5
5	300	13,1	3,2	3,7

Как видно из данных, приведенных в табл. 1—3, оптимальными условиями для алкилирования тетралина гептеном-1 в присутствии алюмосиликатного катализатора с объемной скоростью 0,25 час$^{-1}$ являются: температура 200°, давление 10 *атм*, молярное отношение тетралина к гептену-1 2:1. В этих условиях выход гептилтетралиновой фракции с т. кип. 170—190° (6 *мм*) составлял 24,3% от теорет. при расчете на введенный в реакцию тетралин и 48,7% на гептен-1 (таб. 3, опыт 10). Не вступивший в реакцию тетралин оставался, в основном, неизмененным, дегидрогенизация его наблюдалась лишь в очень малой степени. Из фракций, выкипающих до 100°, после повторной разгонки были получены узкие фракции: I — с т. кип. 90—95° и n_D^{20} 1,4000 и II — с т. кип. 95—99° и n_D^{20} 1,4030. Снятием спектра комбинационного рассеяния этих фракций показано, что фракция I содержала 40% исходного гептена-1 и 60% транс-гептена-2; фракция II состояла из 30% гептена-1 и 70% гептена-2, в основном транс-изомера.

Таблица 2

Влияние давления на выход алкилата

Температура 200°, объемная скорость 0,25 час$^{-1}$; молярное отношение тетралина к гептену-1 3 : 1

Номер опыта	Давление в *атм*	Выход фракций в *г*: т. кип. 170—190° (6 *мм*)	т. кип. 190—210° (6 *мм*)	т. кип. выше 210° (6 *мм*)
6	2	14,0	2,0	1,5
7	10	18,2	3,0	3,0
8	10	18,2	3,5	1,5
3	40	14,0	5,2	1,5
9	40	15,0	2,5	2,0

При повторной перегонке 140 *г* соединенных фракций с т. кип. 170—190° (6 *мм*), с n_D^{20} 1,5190—1,5200, на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок, при остаточном давлении 2 *мм* было выделено 125 *г* фракции с т. кип. 134—139°; n_D^{20} 1,5185 и d_4^{20} 0,9210. При перегонке полученного углеводорода при обыкновенном давлении последний перешел в узких пределах 303—304° (746 *мм*); найдено *MR* 75,71. $C_{17}H_{26}F_3$. Вычислено *MR* 74,91. Найдено: С 88,78; Н 11,26%. $C_{17}H_{26}$. Вычислено: С 88,64; Н 11,36%.

Положение радикала в моноалкилтетралинах доказано методами ин фракрасной спектроскопии. Известно [5], что между спектрами различ ных изомеров алкилтетралина имеются существенные различия, позво ляющие их идентифицировать. Особенно четко эти различия проявля ются в области частот деформационных неплоских CH-колебани 10—12 μ и их первых обертонов 5—6 μ. Применение области 5—6 оказывается наиболее удобным, так как в ней спектры алкилтетрали нов и соответствующих им (по порядку замещения) бензолов очень по хожи друг на друга.

Таблица 3

Влияние молярных отношений тетралина к гептену-1 на выход алкилата

Температура 200°; давление 10 *атм*, объемная скорость 0,25 $час^{-1}$

Номер опыта	Количество гептена, взятого на 66 *г* тетралина в *г*	Молярное отношение тетралина к гептену	Выход фракции с т. кип. 170—190° (6 *мм*)		
			в *г*	в % от теорет. на тетралин	в % от теорет. на гептен-I
8	16,3	3 : 1	18,2	15,8	47,4
10	24,5	2 : 1	28,2	24,3	48,7
11	32,7	3 : 2	28,5	24,9	37,2

При сравнении ИК-спектра синтезированного нами гептилтетралин со спектрами четырех изомеров этилтетралина [5], а также со спектрам алкилбензолов в области 5—6 μ [6] установлено, что радикал входит молекулу тетралина в β-положение; таким образом, в полученном нам углеводороде гептильная группа занимает β-положение

$—C_7H_{15}$

Соединенные фракции с т. кип. 190—210° при 6 *мм* (20 *г*) и остатки, ки певшие выше 210° (30,5 *г*), перегонялись на колонке эффективность 15 теоретических тарелок при 3 *мм*; при этом были выделены фракци а) с температурой выкипания 185—196° (12 *г*); n_D^{20} 1,5490 и d_4^{20} 0,9832 б) фракция, кипевшая в интервале 205—215° (15,2 *г*) с n_D^{20} 1,5180 d_4^{20}0,9892. ИК-спектр первой фракции давал основание предполагат наличие в ней алкилнафталина. ИК-спектр в области обертонов дефор мационных неплоских CH-колебаний 5—6 μ для второй фракции дае спектральную картину, имеющую сходство со спектром 1,2,4,5-тетр этилбензола. На основании этого можно полагать, что данная фракци в основной массе состоит из β, β′-дигептилтетралина:

$—C_7H_{15}$
$—C_7H_{15}$

При анализе найдено: C 88,00; 87,95; H 11,76; 11,74%. $C_{24}H_{40}$. Вычи лено: C 87,8; H 12,2%. Выход этой фракции при расчете на исходны тетралин составляет ~3%.

ВЫВОДЫ

Найдены условия каталитического алкилирования тетралина гептеном-1 с образованием смеси β-гептилтетралина и β, β′-дигептилтетралина. Выход β-гептилтетралина составляет 48,7% за один проход при расчете на исходный гептен-1 и 24,3% — на тетралин.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин и Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1094.
2. Б. А. Казанский, Г. А. Тарасова и О. Д. Стерлигов, Синтезы органических соединений, сб. I, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 34.
3. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов и жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953, стр. 332.
4. F. D. Rossini, Selected values of Physical and thermodinamic properties of Hydrocarbons and related compounds, Pittsburgh, 1953.
5. C. M. Staveley, J. C. Smith, J. Inst. Petrol. **42**, 55 (1956).
6. C. W. Joung, R. B. Duvall, N. Wright, Analyt. Chem. **23**, 709 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1960, № 7

Н. И. ШУЙКИН и Е. Д. ТУЛУПОВА

ДЕГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗИНОВ И ИХ УЗКИХ ФРАКЦИЙ В КОНТАКТЕ С НИКЕЛЕМ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ

В предыдущей нашей работе [1] сообщались результаты исследования особенностей никель-глиноземных катализаторов в условиях дегидрогенизации циклогексана, отдельных образцов гептаново-метилциклогексановой фракции майкопского бензина и цельного сураханского бензина прямой гонки; в ней было показано, что никельглиноземный катализатор, содержащий 30% никеля, полученный по усовершенствованной нами методике совместным осаждением гидратов закиси никеля и гидроокиси алюминия из растворов их азотнокислых солей раствором едкого натра, обладает высокой дегидрирующей активностью и устойчивостью; он проводил ароматизацию цельного сураханского бензина в течение 249 час. без регенерации. В связи с этим представляло интерес изучение дегидрирующей активности и устойчивости никелевого катализатора, нанесенного различными способами на другие носители.

В настоящей работе приводятся результаты исследования свойств серии никелевых катализаторов на различных носителях. В качестве таковых применялись пемза, активированный уголь, асбест, окиси железа, хрома, цинка и силикагель, как в чистом виде, так и в смеси с окисью алюминия. Опыты показали, что при нанесении никеля методом совместного осаждения на смешанные носители $Al_2O_3+SiO_2$ и $Al_2O_3+Fe_2O_3$ также удается получить активные дегидрирующие катализаторы (см. табл. 3, катализатор 16 и табл. 4, катализатор 17). Однако в реакции дегидрогенизации шестичленных цикланов они характеризуются более низкой устойчивостью по сравнению с никель-глиноземным катализатором. Так, например, катализатор 16 (30% Ni+ +30% SiO_2+40% Al_2O_3) оказался способным проводить ароматизацию цельного туймазинского бензина в течение 110 час. с восемью регенерациями. Катализатор 17 (50% Ni+25% Al_2O_3+25% Fe_2O_3) проводил эту реакцию в течение 200 час. при семи регенерациях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения влияния химической природы носителя и условий осаждения на активность и устойчивость никелевых катализаторов в процессе их получения мы приготовили 21 образец никелевого катализатора на различных носителях. Катализаторы 1—9 представляли собой никель на окиси алюминия; они различались содержанием никеля, составом исходных солей, условиями осаждения и промывки; из них 1, 2, и 3 осаждались из смеси молярных растворов нитратов никеля и алюминия раствором соды при 60°. Все они проявили слабую активность как при дегидрогенизации циклогексана, так и узких бензиновых фракций. Катализаторы 4—8 приготовлялись совместным осаждением гидрата закиси никеля и гидроокиси алюминия из молярных растворов нитратов никеля и алюминия 30%-ным раствором едкого натра при комнатной температуре. Для приготовления аналогичным методом катализатора 9 в качестве исходных солей использовались сульфаты ни-

келя и алюминия. Катализаторы 4 и 5 были приготовлены по методу Зелинского и Комаревского [2], а катализаторы 6—9 по методике, разработанной нами [1]. Катализаторы 10 ($Ni—Cr_2O_3$), 12($Ni—ZnO$), 13($Ni—Fe_2O_3$), 14($50\% Ni+25\% Al_2O_3+25\% Cr_2O_3$) и 17($50\% Ni+25\% Al_2O_3+25\% Fe_2O_3$) были приготовлены совместным осаждением молярных растворов соответствующих нитратов 30%-ным раствором едкого натра в тех же условиях, что и катализаторы 6—9.

Таблица 1

Свойства бензиновых фракций и цельных бензинов прямой гонки

Температура выкипания фракций и цельных бензинов	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание толуола в об. %
98—103° сураханского бензина	1,4152	0,7530	3,0
97—103° майкопского бензина	1,4170	0,7480	12,0
94—109° «толуолбензина» № 4 майкопской нефти	1,4165	0,7455	7,0
98—102° бензина марки «товарная калоша»	1,4150	0,7475	~1,0
40—200° цельный туймазинский бензин после обработки $AlCl_3$ [4]	1,4128	0,7332	8,5
42—196° грозненский бензин Б-59	1,4050	0,7175	4,0

Катализаторы 15($50\% Ni+25\% Al_2O_3+25\% SiO_2$), 16($30\% Ni+ +40\% Al_2O_3+30\% SiO_2$) и 11($Ni—SiO_2$) готовились следующим способом: молярный раствор кремнекислого натрия обрабатывался при нагревании молярным раствором бикарбоната натрия и углекислым газом. Полученный гель тщательно промывался водой, затем пропитывался раствором нитрата никеля (катализатор 11) или соединенным раствором нитратов никеля и алюминия. После этого введенные нитраты осаждались 30%-ным раствором едкого натра при комнатной температуре и тщательном перемешивании. Катализаторы 18(50% Ni+50% угля), 19(50% Ni+50% пемзы) и 20(50% Ni+50% асбеста) готовились пропитыванием носителя концентрированным раствором азотнокислого никеля и после предварительной сушки при 125° — последующим прокаливанием при 450° до удаления окислов азота. После восстановления водородом (см. ниже) все они оказались малоактивными. Катализатор 21 — никель на окиси алюминия, промотированный небольшим количеством меди, был приготовлен осаждением соединенного молярного раствора нитратов никеля, меди и алюминия 30%-ным раствором едкого натра. Все катализаторы восстанавливались электролитическим водородом при постепенном повышении температуры до 360° [3]. Восстановление при 350—360° продолжалось 16—20 час.

Выделение гептаново-метилциклогексановых фракций из цельного бензина проводилось на колонке эффективностью в 19 теоретических тарелок. Фракция с т. кип. 98—102° бензина марки «товарная калоша» и «толуолбензин» № 4 были получены с Краснодарского нефтеперерабатывающего завода. Характеристика выделенных фракций и образцов цельного бензина приведена в табл. 1.

Активность каждого катализатора определялась глубиной дегидрогенизации отдельных порций циклогексана [5] (5 *мл*). «Продолжительность жизни» наиболее активных катализаторов устанавливалась при дегидрогенизации узких фракций сураханского или майкопского бензинов прямой гонки при 300±5° с объемной скоростью 0,4 $час^{-1}$ при атмосферном давлении. В опытах дегидрогенизации отходящий газ состоял из чистого водорода.

Опыты дегидрогенизации проводились в стеклянной трубке с внутренним диаметром 24 *мм*, помещенной в трубчатую электропечь с автоматической регулировкой. Трубка заполнялась катализатором с длиной слоя 60 *см*. Объем восстановленных катализаторов обычно составлял

Таблица 2

Активность никелевых катализаторов на различных носителях при дегидрогенизации циклогексана и бензиновых фракций

Температура 300°, объемная скорость 0,4 $час^{-1}$

Номер катализатора	Катализатор	Глубина гидрогенизации циклогексана		Исследованные фракции бензинов	Свойства катализатов бензиновых фракций	
		n_D^{20} катализата	содержание бензола в катализате		n_D^{20}	содержание толуола в об. %*
1	40% Ni + 60 Al_2O_3	1,4561	49,5	98—103° сураханского бензина	1,4198	12,0
2	Тот же	1,4454	33,8	То же	1,4168	4,5
3	50% Ni + 50% Al_2O_3	1,4504	41,5	» »	1,4200	12,0
4	Ni — Al_2O_3 по Зелинскому и Комаревскому	1,4554	48,2	» »	1,4317	25,0
5	Тот же	1,4907	90,0	» »	1,4450	43,5
6	50% Ni + 50% Al_2O_3	1,4939	93,4	98—102° бензина марки «товарная калоша»	1,4560	61,0
7	Тот же	1,4972	97,0	98—103° сураханского бензина	1,4452	44,0
8	30% Ni + 70% Al_2O_3	1,4934	92,8	То же	1,4450	44,0
9	50% Ni + 50% Al_2O_3 (из сульфатов)	1,4300	7,0	» »	—	—
10	50% Ni + 50% Cr_2O_3	1,4816	79,8	94—109° «толуолбензина» № 4	1,4370	38,5
11	50% Ni + 50% SiO_2	1,4547	47,4	То же	1,4198	15,0
12	50% Ni + 50% ZnO	1,4743	72,4	» »	1,4268	24,0
13	50% Ni + 50% Fe_2O_3	1,4380	21,8	» »	—	—
14	50% Ni + 25% Al_2O_3 + 25% Cr_2O_3	1,4702	67,1	94—109° «толуолбензина» № 4	1,4312	37,0
15	50% Ni + 25% Al_2O_3 + 25% SiO_2	1,4708	68,3	То же	1,4270	25,0
16	30% Ni + 40% Al_2O_3 + 30% SiO_2	1,4906	90,0	Цельный туймазинский бензин	1,4198	25,0
17	50% Ni + 25% Al_2O_3 + 25% Fe_2O_3	1,4865	85,7	94—109° «толуолбензина» № 4	1,4491	50,0
18	50% Ni + 50% активного угля	1,4390	23,4	— —	—	—
19	50% Ni + 50% пемзы	1,4354	17,2	98—103° сураханского бензина	1,4167	12,0
20	50% Ni + 50% асбеста	1,4354	17,2	То же	1,4165	12,0
21	67,5% Ni + 2,5% Cu + 30% Al_2O_3	1,4980	97,6	Цельный туймазинский бензин	1,4198	25,0

* Включая естественную ароматику, см. табл. 1.

150 *мл*. При проведении длительных опытов активность катализатора периодически контролировалась проведением над ним циклогексана до начала и по окончании опытов с бензиновыми фракциями, после тщательного вытеснения бензина с поверхности катализатора. Содержание ароматических углеводородов в катализатах бензинов определялось сернокислотным методом. Результаты определения активности исследованных катализаторов по циклогексану и при дегидрогенизации узких фракций и цельных бензинов прямой гонки приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что наиболее активные дегидрирующие катализаторы получаются при нанесении никеля (катализаторы 5—8) или никеля и меди (катализатор 22) на окись алюминия. Образцы катализатора на смешанных носителях характеризуются более низкой начальной активностью (катализаторы 14—17) по сравнению с никель-глиноземными 5—8. Катализаторы 10($Ni—Cr_2O_3$) и 12($Ni—ZnO$) также проявили менее высокую активность при дегидро-

Таблица 3

Устойчивость катализатора 16 (30% Ni + 30% SiO_2 + 40% Al_2O_3) при ароматизации цельного туймазинского бензина

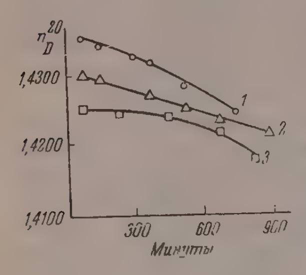
Этап работы	Количество ароматизированного бензина в *мл*	Глубина дегидрогенизации циклогексана	
		n_D^{20} катализатов начальных опытов	превращение циклогексана в бензол в %
До регенерации	760	1,4906	90,0
После первой регенерации	835	1,4995	99,4
После второй »	735	1,4989	98,6
После третьей »	760	1,4985	98,2
После четвертой »	760	1,4875	86,5
После пятой »	735	1,4890	88,2
После шестой »	610	1,4876	86,6
После седьмой »	685	1,4824	81,4
После восьмой »	685	1,4726	70,2
	6565		

Таблица 4

Устойчивость катализатора 17 (50% Ni + 25% Al_2O_3 + 25% Fe_2O_3) при ароматизации грозненского бензина и фракций майкопского бензина

Этап работы	Исследованный бензин	Количество ароматизированного бензина в *мл*	Содержание толуола в соединенном катализате в об. %	Глубина превращения циклогексана	
				n_D^{20} катализатов начальных опытов	% циклогексана, превращенного в бензол
До первой регенерации	грозненский цельный Б-59	1200	29 ÷22	1,4865	86,0
После первой »	фр. 94—109°, майкопский «толуолбензин» № 4	675	50 ÷29	1,4992	98,2
После второй »	То же	1425	50 ÷24,5	1,4950	94,4
После третьей »	фр. 97—103°, майкопский бензин	675	50 ÷36	1,4897	89,1
После четвертой »	То же	900	50 ÷34	1,4769	75,0
После пятой »	» »	1650	43,5÷34	1,4694	66,6
После шестой »	» »	4500	35 ÷25	1,4729	70,7
После седьмой »	» »	975	39 ÷25	1,4781	76,6
		12 000			

генизации циклогексана и гептаново-метилциклогексановой фракции майкопского бензина. Опыт показывает, что в случае применения в качестве исходных солей сульфатов никеля и алюминия получить активный дегидрирующий катализатор не удается (катализатор 9). Образцы катализатора (18—20), полученного нанесением никеля на активированный уголь, пемзу или асбест путем пропитывания носителя раствором азотнокислого никеля, все проявили низкую дегидрирующую активность.



Фиг. 1. Изменение активности катализаторов 10 (кривая *1*), 14 (кривая *2*) и 15 (кривая *3*) при ароматизации узких фракций майкопского бензина

Данные по выявлению активности и устойчивости катализаторов 16 и 17 приведены в табл. 3 и 4. Результаты опытов с катализаторами 10, 14 и 15 показаны на фиг. 1. Характеристика работы катализаторов 5, 6, 8 и 22 даны в наших предыдущих работах [1, 6]. Данные табл. 3 показывают, что 30%-ный никелевый катализатор 16 на смешанном носителе ($SiO_2+Al_2O_3$ оказался способным проводить ароматизацию цельного туймазинского бензина в течение 110 час. За это время при восьми регенерациях было ароматизировано 6,56 *л* туймазинского бензина. Соединенный катализат выкипал в пределах 48—200°, имел n_D^{20} 1,4270 и d_4^{20} 0,7579; он содержал 28% ароматических углеводородов и показал с 1,5 *мл* ТЭС октановое число 67,0 вместо 64 до ароматизации.

Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что катализатор 17 оказался весьма активным и устойчивым при ароматизации грозненского бензина и фракций 94—109° и 97—103° майкопского бензина; он проводил реакцию в течение 200 час. при 7 регенерациях. При этом в результате ароматизации исследованных фракций были получены катализаты с содержанием толуола от 25 до 50 об. %.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние химической природы носителя на активность и устойчивость никелевых катализаторов дегидрогенизации шестичленных цикланов, содержащихся в бензинах. Химическая природа носителя оказывает существенное влияние на каталитические свойства никелевого катализатора.

2. Наиболее активные и устойчивые катализаторы получаются при нанесении никеля на окись алюминия. Даже при применении смешанных носителей с участием окиси алюминия ($Al_2O_3+SiO_2$ и $Al_2O_3+Fe_2O_3$) удается получать сравнительно активные и устойчивые дегидрирующие катализаторы (16 и 17, табл. 2).

3. В результате ароматизации бензиновых фракций майкопской нефти в присутствии никелевого катализатора на смешанном носителе (17) были получены катализаты с содержанием толуола от 25 до 50 об. %.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин и Е. Д. Тулупова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 709.
2. Н. Д. Зелинский и В. И. Комаревский, Ber., **57**, 667 (1924).
3. А. А. Баландин и Н. И. Шуйкин, Ж. физ. химии 5, 707 (1934).
4. Н. И. Шуйкин и Е. Д. Тулупова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 220.
5. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Ж. русск. хим. о-ва **58**, 1309 (1926).
6. Н. И. Шуйкин и Е. Д. Тулупова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 490.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Х. М. МИНАЧЕВ, Д. А. КОНДРАТЬЕВ и О. К. ЩУКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ТИОФЕНОМ В УСЛОВИЯХ РЕФОРМИНГА

СООБЩЕНИЕ 3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

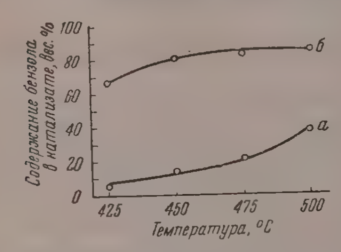
В наших предыдущих сообщениях [1, 2] были изложены результаты, полученные при исследовании отравления 1- и 5%-ных платино-глиноземных катализаторов в зависимости от концентрации тиофена в исходном циклогексане. Все эти опыты проводились в проточной системе под давлением водорода 20 *атм* и при температуре 450°. При этом было показано [2], что общие закономерности отравления как для 1%-ного, так и для 5%-ного платинового катализатора оказались сходными. Применение тиофена, содержащего радиоактивную серу, и радиохимического анализа позволили впервые точно определить количество серы, отлагающейся на катализаторе в процессе его отравления, а также установить, что зависимость между увеличением содержания серы на катализаторе и уменьшением его активности носит линейный характер. Кроме того, было показано, что регенерация дезактивированных катализаторов сопровождается удалением с их поверхности серы, однако полное восстановление активности достигается уже при удалении 60% серы, отложенной на катализаторе в процессе его отравления. В настоящей работе проведено исследование отравления 1%-ного $Pt-Al_2O_3$ катализатора при различных температурах и давлениях водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор, применявшийся в настоящей работе, содержал 1% платины, нанесенной на окись алюминия. Получение исходной окиси алюминия и приготовление катализатора описаны в работе [1]. Следует указать, что приготовленная для настоящей работы порция катализатора оказалась несколько менее активной и более чувствительной к действию тиофена, чем предыдущая [1].

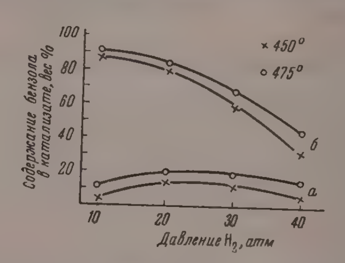
На установке проточного типа были проведены три серии опытов по дегидрогенизации циклогексана, содержащего 2,65% тиофена. Первая серия опытов проводилась при постоянном давлении водорода (20 *атм*) и температурах 425, 450, 475 и 500°. Две другие серии опытов проводились при 450 и 475° и давлении водорода 10, 20, 30 и 40 *атм*. Во всех опытах объемная скорость была 2 $час^{-1}$ и отношение $H_2 : HC = 5$. Контроль за изменением в процессе опытов содержания бензола в катализатах осуществлялся рефрактометрически [3]. Выходящие из установки газы очищались от сероводорода, как это было описано ранее [1], и анализировались на приборе ВТИ. Для удаления растворенного сероводорода из катализата последний встряхивался с раствором сульфата цинка. Количество сероводорода, выделенного из газа, а также удаленного из катализата, в виде сульфида цинка, определялось йодометрически. Содержание серы в катализате, очищенном от сероводорода, определялось ламповым способом [4]. Дезактивированные катализаторы нагревались в течение одного часа в вакууме при температуре 100—120° и их удельная поверхность определялась динамическим методом [5].

Все полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1 и 2 и на фиг. 1 и 2. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что дегидрирующая активность 1%-ного Pt — Al_2O_3 катализатора при всех исследованных температурах резко падает в течение первых 1—2 час. до определенной величины, а затем стабилизируется на этом уровне. Таким образом, эти данные полностью подтверждают результаты наших предыдущих исследований [1, 2]. Зависимость выходов бензола из циклогексана, содержащего 2,65% тиофена, от температуры представлена на фиг. 1 (кривая *а*). На фиг. 1 также нанесены данные по конверсии чистого циклогексана в бензол при различных температурах (кривая *б*).



Фиг. 1. Зависимость глубины дегидрогенизации циклогексана от температуры опыта:

а — циклогексан, содержащий 2,65% тиофена; *б* — чистый циклогексан



Фиг. 2. Зависимость глубины дегидрогенизации циклогексана от давления водорода в системе:

а — циклогексан, содержащий 2,65% тиофена; *б* — чистый циклогексан

Из данных табл. 1 и фиг. 1 следует, что глубина дегидрогенизации циклогексана на катализаторе со стабилизированной активностью увеличивается от 5,5% при 425° до 37,6% при 500°. В табл. 2 приведены результаты, полученные при изучении дезактивации того же 1%-ного Pt — Al_2O_3 катализатора в зависимости от давления при двух температурах — 450 и 475°. Из этих данных видно, что в опытах 22 и 26 дегидрирующая способность катализатора не остается постоянной, как обычно, а постепенно уменьшается в продолжение всего опыта. Такая сильная дезактивация катализатора обусловлена, по-видимому, сравнительно низким давлением водорода — 10 *атм*. Изменение давления от 10 до 20 *атм* приводит к увеличению выходов бензола от 3,9 до 13,9% при 450 и от 11,6 до 20,2% при 475°, причем в последнем случае в течение каждого опыта активность катализатора остается постоянной.

Из термодинамики известно, что с увеличением давления степень превращения циклогексана в бензол уменьшается. С другой стороны, как показал Меербот с сотрудниками [6], токсичность сернистых соединений для катализаторов реформинга понижается с ростом давления водорода. На фиг. 2 изображена зависимость выходов бензола как чистого циклогексана, так и из циклогексана, содержащего 2,65% тиофена, от давления (кривые *а* и *б* соответственно) при температурах 450 и 475°. Из фиг. 2 видно, что в случае чистого циклогексана исходная дегидрирующая способность катализатора с увеличением давления от 10 до 40 *атм* изменяется с 86,6 до 32,9% при 450° и с 91,4 до 44,8% при 475°. При дегидрогенизации же циклогексана с добавкой 2,65% тиофена было обнаружено, что как при 450, так и при 475° с увеличением давления содержание бензола в катализатах (кривые *а*) сначала возрастает, а затем, в интервале 20—40 *атм*, несколько понижается.

Как отмечено выше, почти во всех опытах проводилось количественное определение серы, выходящей из установки вместе с газами в виде сероводорода и серы, остающейся в катализате. Эти данные приведены в

Таблица 1

Дезактивация 1%-ного Pt—Al_2O_3 катализатора при дегидрогенизации циклогексана тиофеном при различных температурах
(давление H_2 — 20 атм; $v = 2$ час$^{-1}$; $H_2:HC = 5$; концентрация тиофена в циклогексане — 2,65%)

Номер опыта	Температура опыта в °C	Глубина дегидрогенизации циклогексана в бензол в вес. %: исходная	через: 10 мин.	30 мин.	1 час.	5 час.	10 час.	15 час.	20 час.	Глубина дегидрогенизации циклогексана через 20 час. в % к исходной	Количество выделенной серы в % к введенной на катализатор из: газа	катализата	Удельная поверхность катализатора в $м^2/г$
21	425	66,5	36,0	14,2	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	8,3	90,5	2,7	205
18	450	80,1	55,1	33,0	21,1	13,6	14,2	13,4	13,9	17,4	91,9	2,4	180
19	475	82,8	46,4	28,1	20,8	20,0	20,2	20,2	20,2	24,3	92,4	2,0	170
20	500	85,0	78,4	62,0	39,0	37,4	36,9	37,6	37,6	44,2	93,3	1,2	145

Таблица 2

Дезактивация 1%-ного Pt—Al_2O_3 катализатора при дегидрогенизации циклогексана тиофеном при различных давлениях водорода и температурах 450 и 457°
($v = 2$ час$^{-1}$; $H_2:HC = 5$; концентрация тиофена в циклогексане — 2,65%)

Номер опыта	Температуры опыта в °C	Давление H_2 в *атм*	Глубина дегидрогенизации циклогексана в бензол в вес. %: исходная	через 10 мин.	30 мин.	1 час.	5 час.	10 час.	15 час.	20 час.	Глубина дегидрогенизации циклогексана через 20ч. в % к исходной	Количество выделенной серы в % к введенной на катализатор из газа	катализата	Удельная поверхность катализатора в $м^2/г$
22	450	10	86,6	43,4	23,7	22,8	18,9	11,0	6,0	3,9	8,3	—	—	182
18	450	20	80,1	55,1	33,0	21,1	13,6	14,2	13,4	13,9	17,4	91,9	2,4	180
23	450	30	59,0	46,2	21,4	12,0	11,5	11,5	11,5	11,5	21,3	—	—	186
24	450	40	32,9	21,1	9,9	8,9	7,2	8,2	7,2	7,2	21,9	—	—	189
26	475	10	91,4	61,0	44,1	31,3	20,3	14,4	12,4	11,6	12,7	92,2	2,6	176
19	475	20	82,8	46,4	28,1	20,8	20,9	20,2	20,2	20,2	24,3	92,4	2,0	170
27	475	30	68,1	52,0	36,5	20,3	19,4	18,4	18,5	18,5	29,8	93,5	1,3	172
28	475	40	44,8	41,9	19,4	15,4	15,4	15,4	15,7	15,4	34,3	93,9	1,2	173

табл. 1 и 2. Следует указать, что в настоящей работе удалось обнаружить следы неразложившегося тиофена только в опыте 21 при 425° и 20 *атм* давления водорода. Как видно из табл. 1, с увеличением температуры количество сероводорода, выделенного из газа, возрастает, а количество серы в катализате, одновременно с этим, уменьшается. Следовательно, повышение температуры приводит к более полному разложению тиофена, добавленного к исходному углеводороду. К аналогичному результату приводит увеличение давления (табл. 2).

Измерение удельной поверхности дезактивированных катализаторов динамическим методом [5] показало, что с изменением температуры опытов от 425 до 600° происходит уменьшение поверхности от 205 до 145 $м^2/г$. Это, возможно, связано с повышением крекирующей способности катализатора и, следовательно, с большим отложением кокса на его поверхности вследствие роста температуры. Изменение давления при одной и той же температуре, как это видно из табл. 2, практически не влияет на величину удельной поверхности отработанных катализаторов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована дезактивация 1% $Pt — Al_2O_3$ в зависимости от температуры (425—500°), при постоянном давлении водорода 20 *атм*, и от давления (10—40 *атм*) при 450 и 475° в процессе дегидрогенизации циклогексана, содержащего 2,65% тиофена.

2. Глубина дегидрогенизации циклогексана при давлениях 20, 30 и 40 *атм* и при различных температурах (425, 450, 475 и 500°) стабилизируется через 1—2 часа. Однако при общем давлении 10 *атм* и температурах 450 и 475° стабилизация глубины дегидрогенизации не наблюдалась и активность катализатора постепенно уменьшалась в течение 20 час.

3. Стабилизированная глубина дегидрогенизации циклогексана увеличивается по мере повышения температуры (от 425 до 500°) и уменьшается с увеличением давления (от 20 до 40 *атм*).

4. Удельная поверхность дезактивированных катализаторов уменьшается с повышением температуры, но практически не меняется при изменении давления.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев и Д. А. Кондратьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 300.
2. Х. М. Миначев, Г. В. Исагулянц и Д. А. Кондратьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 902.
3. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Ж. русск. физ.-хим. о-ва **58**, 1309 (1929).
4. Методы испытания нефтепродуктов, М., 1953.
5. А. М. Рубинштейн и В. В. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1294.
6. W. K. Meerboot, A. H. Cherry, B. Chernoff, J. Crocoll, J. G. Heldmann, C. J. Kaemmerlen, Industr. and Engng. Chem. **46**, 2026 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Б. М. МИХАЙЛОВ и Г. С. ТЕР-САРКИСЯН

ПОЛИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 11 *. НЕСИММЕТРИЧНЫЕ 1,6-ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ГЕКСАТРИЕНА-1,3,5

Описанный нами простой способ получения 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 [1] из диэтилацеталя коричного альдегида и винилэтилового эфира позволяет широко использовать этот труднодоступный ранее альдегид для синтеза различных соединений. В частности, исходя из него, могут быть получены разнообразные несимметричные 1,6-дизамещенные гексатриена-1,3,5, мало изученные до настоящего времени и представляющие интерес с точки зрения изучения зависимости между строением и люминесцентными свойствами этих соединений.

В настоящей работе приводится синтез следующих соединений: 1,6-дифенил-, 1-фенил-6(α-нафтил)-, 1-фенил-6-(9-фенантрил)-, 1-фенил-6-(*p*-бифенилил)-, 1-фенил-6-(2-пиридил)- и 1-фенил-6-(2-хинолил)-гексатриена-1,3,5. Указанные гексатриены получались при действии на 5-фенилпентадиен-2,4-аль-1 либо металлоорганических соединений, либо соответствующих арилуксусных кислот по методу Куна [2]. Так, практически важный 1,6-дифенилгексатриен,-1,3,5 (I) можно получить при действии на 5-фенилпентадиен-2,4-аль бензилмагнийхлорида, бензилнатрия или фенилуксусной кислоты. Препаративно наиболее удобным методом получения этого углеводорода является взаимодействие альдегида с фенилуксусной кислотой.

Таким же путем из 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 и α-нафтилуксусной кислоты был получен 1-фенил-6-(α-нафтил)гексатриен-1,3,5 (II), обладающий яркой люминесценцией как в растворах, так и в кристаллическом состоянии, в отличие от 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5, который не люминесцирует в виде кристаллов

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHO + \alpha\, C_{10}H_7CH_2COOH \longrightarrow$$

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_{10}H_7(\alpha) + CO_2 + H_2O$$

(II)

При действии 5-фенилпентадиена-2,4-аля-1 на 9-хлормагнийметилфенантрен синтезирован 1-фенил-6-(9-фенантрил)гексатриен-1,3,5 (III) в виде бесцветных кристаллов, обладающих яркой люминесценцией

$$C_6H_5(CH{=}CH)_2CHO + C_{14}H_9CH_2MgCl \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_{14}H_9$$

(III)

* Сообщение 10 см. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., **1960**, 372.

Как было показано ранее [3], квантовый выход люминесценции 1-фенил-6-(*p*-толил)гексатриена-1,3,5 в бензоле и гептане выше, чем у соответствующих растворов 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5. Представляло интерес выяснить какое влияние на яркость люминесценции окажет введение в пара-положение одного из фенилов 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5 не метильной, а фенильной группы. С этой целью нами был синтезирован 1-фенил-6-(*p*-бифенилил)гексатриен-1,3,5. При взаимодействии 5-фенилпентадиен-2,4-аля -1 и 4-фенилбензилмагнийхлорида получался 1-фенил-5-окси-6-(*p*-бифенилил)гексадиен-1,3 (IV), который при кипячении с ледяной уксусной кислотой превращался в 1-фенил-6-(р-бифенилил) гексатриен-1,3,5 (V) обладающий яркой люминесценцией в бензольном растворе

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHO + C_6H_5C_6H_4CH_2MgCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2C_6H_4C_6H_5 \longrightarrow \quad (IV)$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}C_6H_5 \qquad (V)$$

Для выяснения вопроса о влиянии азотсодержащих гетероциклов на люминесценцию гексатриенов нами были синтезированы гексатриеновые соединения с гетероциклическими заместителями. Так, при действии на 5-фенилпентадиен-2,4-аль-1 α-пиколиллития был получен 1-фенил-6-(2-пиридил) гексатриен-1,3,6 (VI), а при взаимодействии названного альдегида с хинальдинлитием удалось выделить 1-фенил-5-окси-6-(2-хинолил)-гексадиен-1,3 (VII), который при кипячении со смесью уксусной и соляной кислот превращался в 1-фенил-6-(2-хинолил)гексатриен-1,3,5 (VIII)

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHO + RCH_2Li \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CHR$$

где R = 2-пиридил (VI), 2-хинолил (VIII)

Люминесценция соединений (VI) и (VIII) слабее, чем у арилпроизводных гексатриена-1,3,5.

Результаты исследования оптических свойств полученных соединений будут сообщены позднее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,6-Дифенилгексатриен-1,3,5 (I). 1. К раствору реактива Гриньяра, полученному из 13,9 *г* (0,11 *М*) хлористого бензила, 2,88 *г* (0,12 *г*-атома) магния и 100 *мл* абсолютного эфира, в течение часа прибавлялся раствор 13 *г* (0,082 *М*) 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 [1] в 60 *мл* абсолютного эфира. Во время прибавления альдегида выпадал осадок, который при последующей двухчасовой выдержке реакционной массы при комнатной температуре полностью переходил в раствор. Реакционная смесь разлагалась 25%-ным раствором хлористого аммония, эфирный слой промывался водой и высушивался. После отгонки эфира получено 20 *г* оранжево-красного вязкого масла, которое нагревалось в течение 1,5 час. с 400 *мл* этилового спирта и 38 *мл* 40%-ной бромистоводородной кислоты. Из охлажденного раствора отфильтровано 12,1 *г* 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5 с т. пл. 153—176°. После хроматографирования на окиси алюминия 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 представлял собой светло-жел-

тые кристаллы с т. пл. 199—201° (выход 5 *г*, или 26,5% от теорет.). Литературные данные [2]: т. пл. 200°.

2. К раствору бензилнатрия, полученному из 11,2 *г* (0,1 *М*) хлорбензола, 4,6 *г* (0,2 *г*-атома) натрия и 35 *мл* толуола, в течение 25 мин. добавлялся раствор 11,53 *г* (0,073 *М*) 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 в 25 *мл* толуола. После обычной обработки и отгонки толуола получено 17,3 *г* вязкого масла, которое нагревалось с спиртом и HBr, как описано в предыдущем опыте. После хроматографирования на окиси алюминия выделено 5,35 *г* (выход 31,5% от теорет.) 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5 с т. пл. 199—200,5°.

3. Смесь 4,74 *г* (0,03 *М*) 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1, 4,08 *г* (0,03 *М*) фенилуксусной кислоты, 3,5 *г* глёта и 4 мл уксусного ангидрида кипятилась в токе азота 4,5 часа. После охлаждения до комнатной температуры реакционная масса закристаллизовалась, осадок отфильтровывался и промывался на фильтре два раза спиртом и один раз смесью равных количеств этилового спирта и ацетона. Получено 2,1 *г* 1,6-дифенилгексатриена с т. пл. 198—200°. Из маточного раствора выделено еще 0,3 *г* углеводорода. Выход 2,4 *г*, или 34,5% от теорет. При разбавлении маточного раствора водой выделена свинцовая соль фенилуксусной кислоты, которая после нескольких кристаллизаций из ацетона, а затем из диоксана представляла собой бесцветный осадок с т. пл. 198—199°. Найдено: С 40,50; 40,32; Н 3,00; 3,08; золы 46,54; 46,31%; $C_{16}H_{14}O_4Pb$. Вычислено: С 40,25; Н 2,96; золы 46,75%.

1-Фенил-6-(α-нафтил)-гексатриен-1,3,5 (II). Смесь 4,1 *г* (0,026 *М*) 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1, 4,9 *г* (0,026 *М*) α-нафтилуксусной кислоты, 3 *г* глёта и 4 *мл* уксусного ангидрида кипятилась 5 час. с обратным холодильником. При охлаждении смесь закристаллизовалась в густую кашицу, которая разбавлялась 5 *мл* этилового спирта. Осадок отфильтровывался и промывался смесью равных количеств бензола и этилового спирта. Получено 1,5 *г* (выход 20,4% от теорет.) 1-фенил-6-(α-нафтил)гексатриена-1,3,5 с т. пл. 150—154°. После хроматографирования на окиси алюминия углеводород получен в виде ярко-желтых кристаллов с т. пл. 159—160°. Найдено: С 93,40; 93,36; Н 6,58; 6,51%. $C_{22}H_{18}$. Вычислено: С 93,57; Н 6,43.

1-Фенил-6-(9-фенантрил) гексатриен-1, 3, 5 (III). К 0,3 магния прибавлялся раствор 2,28 *г* (0,01 *М*) 9-хлорметилфенантрена в 40 *мл* равных количеств абсолютного эфира и бензола с несколькими каплями бромистого этила, после чего смесь кипятилась один час на водяной бане. К охлажденному реактиву Гриньяра прибавлялся раствор 1,58 *г* (0,01 *М*) 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 в 10 *мл* абсолютного эфира. Смесь кипятилась 30 мин., выдерживалась при комнатной температуре 2 часа и разлагалась раствором хлористого аммония. Нерастворившийся осадок ди-(9-фенантрил)этана отфильтровывался, промывался спиртом и высушивался (т. пл. 249—251°; выход 1,1 *г*, или 57,5% от теорет.). Литературные данные [4]: т. пл. 251—253°.

Бензольно-эфирный раствор промывался водой и высушивался над поташом. После отгонки растворителя получено 1,74 *г* светло-желтого масла, которое кипятилось с 50 *мл* этилового спирта и 0,5 *мл* HBr в течение 3,5 час. Из охлажденного раствора отфильтровано 0,29 *г*. 1-фенил-6-(9-фенантрил) гексатриена-1,3,5 с т. п. 239—245°, а после упаривания маточника еще 0,35 *г* углеводорода, который после кристаллизации из толуола имел т. пл. 240—246°. Выход 0,56 *г*, или 39,5% от теорет. После хроматографирования на окиси алюминия и последующей кристаллизации из толуола 1-фенил-6-(9-фенантрил) гексатриен-1,3,5 представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 253—253,5°, обладающие голубой люминесценцией. Найдено: С 94,12, 93,77; Н 5,96; 6,00%. $C_{26}H_{20}$. Вычислено: С 93,94; Н 6,06%.

1-фенил-5-окси-6 (р-бифенилин)гексадиен-1,3 (IV). К реактиву Гринь-

яра, полученному из 2,6 *г* (0,0128 *M*) 4-фенилбензилхлорида, 0,4 *г* магния и 20 *мл* абсолютного эфира, в течение 20 мин. прибавлялся раствор 2 *г* (0,0126 *M*) 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 в 10 *мл* абсолютного эфира. Смесь выдерживалась при комнатной температуре 30 мин. и разлагалась хлористым аммонием. Эфирный раствор отделялся, промывался водой, высушивался, эфир отгонялся, а оставшееся масло закристаллизовалось. Получено 1,9 *г*, выход 46,5% от теорет: 1-фенил-5-окси-6-бифенилил-гексадиена-1,3 с т. пл. 125—145°, который после двух кристаллизаций из этилового спирта, а затем из этилацетата имел т. пл. 133—136°. Найдено: C 88,67; 88,51; H 6,51; 6,56%. $C_{24}H_{22}O$. Вычислено: C 88,30; H 6,80%.

1-Фенил-6-(*р*-бифенилил)гексатриен-1,3,5 (V). Раствор 0,5 *г*-фенил-5-окси-6-(*р*-бифенилил)гексадиена-1,3 в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты кипятился 15 мин. После охлаждения раствора отфильтровано 0,46 *г* (выход почти количественный) желтого осадка 1-фенил-6-(*р*-бифенилил)гексатриена-1,3,5, который после кристаллизации из ксилола имел т. пл. 228—229°. Найдено: C 93,10; 93,10; H 6,60; 6,73%. $C_{24}H_{20}$. Вычислено: C 93,46; H 6,54%.

1-Фенил-6(2-пиридил)гексатриен-1,3,5 (VI). К раствору фениллития, полученному из 11 *г* (0,07 *M*) бромбензола, 1,1 *г* лития в 70 *мл* абсолютного эфира, прибавлялся раствор 6,8 *г* (0,072 *M*) α-пиколина в 15 *мл* абсолютного эфира. Через час к охлажденному раствору α-пиколиллития в течение 45 мин. прибавлялся раствор 9,48 *г* (0,06 *M*) 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 в 15 *мл* эфира, после чего смесь размешивалась еще два часа. Выпавший осадок отфильтровывался (20,2 *г*) и постепенно прибавлялся при размешивании в 200 *мл* 4%-ной соляной кислоты. Кислый раствор нейтрализовался содой, а выделившееся масло кипятилось один час со смесью 60 *мл* уксусной и 10 *мл* соляной кислот. После охлаждения раствор выливался в воду и нейтрализовался аммиаком. Осадок отфильтровывался и промывался смесью равных количеств этилового спирта и ацетона. Получено 4,5 *г* 1-фенил-6-(2-пиридил) гексатриена-1,3,5 с т. пл. 140—156°, который после нескольких кристаллизаций из спирта имел т. пл. 175—180° (выход 2,13 *г*, или 15,2% от теорет.). После хроматографирования на окиси алюминия 1-фенил-6-(2-пиридил)-гексатриен-1,3,5 представлял собой слегка желтые кристаллы с т. пл. 178,5—180°. Найдено: C 87,56; 87,66; H 6,51; 6,60; N 6,29; 6,00%. $C_{17}H_{15}N$. Вычислено: C 87,51; H 6,48; N 6,01%.

1-Фенил-5-окси-6-(2-хинолил) гексадиен -2,4 (VII). К эфирному раствору хинальдиллития, полученному из 4,29 *г* (0,03 *M*) хинальдина и эквимолекулярного количества фениллития, в течение 45 мин. прибавлялся раствор 4,74 *г* (0,03 *M*) 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 в 15 *мл* эфира. Смесь размешивалась при комнатной температуре один час и разлагалась водой. Выпавший осадок 1-фенил-5-окси-6-(2-хинолил)гексадиена-2,4 отфильтрован 1,9 *г* (выход 20% от теорет.), который после нескольких кристаллизаций из этилового спирта представлял собой желтые кристаллы с т. пл. 145—146°. Найдено: C 83,66; 83,50; H 6,55; 6,24; N 5,06; 5,13%. $C_{21}H_{19}NO$. Вычислено: C 83,69; H 6,36; N 4,65%.

1-Фенил-6-(2-хинолил) гексатриен-1,3,5 (VII). Раствор 0,6 *г* 1-фенил-5-окси-6-(2-хинолил)гексадиена-2,4 в 3 *мл* ледяной уксусной кислоты и 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты кипятился один час, после чего выливался в холодную воду и нейтрализовался. Получено 0,48 *г* (выход почти количественный) 1-фенил-6-(2-хинолил)гексатриена-1,3,5 с т. пл. 148—157°. После хроматографирования на окиси алюминия и последующей кристаллизации из бензола 1-фенил-6-(2-хинолил)гексатриен-1,3,5 представлял собой ярко-желтые иглы с т. пл. 161—162°, люминесцирующие при освещении ультрафиолетовым светом. Найдено: C 88,72; 88,88; H 6,07; 6,08; N 5,14; 5,13%. $C_{21}H_{17}N$. Вычислено: C 89,01; H 6,05; N 4,94%.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд новых несимметричных 1,6-дизамещенных производных гексатриена-1,3,5 с ароматическими и гетероциклическими заместителями.

2. На основе 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 найдены удобные методы получения 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Ж. общ. химии **29**, 2560 (1959).
2. R. Kuhn, A. Winterstein, Helv. Chim. Acta, **11**, 87 (1928).
3. А. Н. Никитина, М. Д. Галанин, Г. С. Тер-Саркисян и Б. М. Михайлов, Оптика и спектроскопия, VI (3) 354 (1959).
4. D. S. Tarbell, V. P. Wystrach, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2149 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ и Л. И. ВЕРЕЩАГИН

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДОВ *

В предыдущей работе [1] сообщили о получении пиридиновых оснований каталитической конденсацией диметилвинилэтинилкарбинола с аммиаком. При этом нами были получены 2,4- и 2,6-диметилпиридины и 2,4,6-триметилпиридин. В развитие работы мы исследовали конденсацию метилэтилвинилэтинилкарбинола с аммиаком над катализатором CdO/Al_2O_3 (30 : 70). Оказалось, что в данном случае реакция протекает сложнее, чем при конденсации диметилвинилэтинилкарбинола с аммиаком, и из продуктов реакции нами были выделены 2-метил-6-этилпиридин (I) и 2,3,6-триметилпиридин (II)

$$(CH_3)(C_2H_5)C(OH)-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{NH_3} \text{(I)} + \text{(II)}$$

(I) — 2-метил-6-этилпиридин (CH_3, C_2H_5, N); (II) — 2,3,6-триметилпиридин (CH_3, CH_3, CH_3, N)

Так, в оптимальных условиях при пропускании над указанным катализатором смеси метилэтилвинилэтинилкарбинола с аммиаком в молярных соотношениях 1 : 3 при температуре 400° и объемной скорости 1,4 (по карбинолу) получаются основания с выходом 32,2% (на карбинол), содержащие 27,7% 2-метил-6-этилпиридина (I) и 42,5% 2,3,6-триметилпиридина (II). Выходы оснований в этой реакции невелики вследствие одновременно идущих реакций дегидратации и изомеризации карбинола.

Как следует из литературных данных [2], винилэтинилкарбинолы при сильном нагревании способны расщепляться на исходные винилацетилен и карбонильное соединение. Это подтвердилось и в наших экспериментах по конденсации метил- и этилвинилэтинилкарбинолов с аммиаком, при которой среди продуктов реакции присутствовали в значительных количествах ацетонитрил и пропионитрил (подробно это будет описано позднее).

Предположив, что образование пиридиновых оснований может протекать за счет метилэтилкетона и винилацетилена, получающихся при разложении метилэтилвинилэтинилкарбинола, мы провели конденсацию аммиака с винилацетиленом и метилэтилкетоном. И действительно, в этом случае получаются пиридиновые основания, причем выход их значительно выше, чем в случае метилэтилвинилэтинилкарбинола. Так, пропускание смеси винилацетилена, метилэтилкетона и аммиака в молярных соотношениях 1 : 3 : 7,5 над катализатором CdO/Al_2O_3 (30 : 70) или над $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80) при оптимальной температуре 400° и объемной скорости 0,33 (по винилацетилену) приводит к образованию

* Сообщение 1 из этой серии считать работу [1].

пиридиновых оснований с выходом 79,6% (на винилацетилен), содержащих 10,4% 2-метил-6-этилпиридина (I), 57,5% 2,3,6-триметилпиридина (II) и 29,5% 2,3,5,6-тетраметилпиридина (III). По-видимому, образование тетраметилпиридина (III) следует отнести за счет конденсации избытка метилэтилкетона с аммиаком, что было показано нами специальным опытами, в которых при пропускании аммиака с метилэтилкетоном в отсутствие винилацетилена над катализатором $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80) при 400° получается пиридин (III) и следы пиридина (II). На образование пиридина (III) при конденсации метилэтилкетона с формальдегидом и аммиаком указывает Опарина [3]; выходы в ее работе мало отличаются от полученных нами.

Высокий выход пиридиновых оснований при конденсации метилэтилкетона с винилацетиленом и аммиаком заставил нас провести серию аналогичных опытов на основе ацетона. Оказалось, что ацетон совместно с винилацетиленом легко взаимодействует с аммиаком на катализаторах CdO/Al_2O_3 (30 : 70) и $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80) при температурах от 350 до 450°, давая при этом три пиридиновых основания, а именно 2,6-диметил-(IV) и 2,4-диметилпиридин (V), а также 2,4,6-триметилпиридин (VI). В оптимальных условиях на CdO/Al_2O_3, при 400°, соотношение винилацетилена, ацетона и аммиака равно 1 : 3 : 6,7, объемная скорость 0,21 (по винилацетилену); получается смесь оснований с выходом 65%, состоящая на 75% из пиридина (IV), на 16,5% из пиридина (V) и на 7% из пиридина (VI). Таким образом, выход пиридинов (IV), (V) и (VI) в данном случае в 2—2,5 раза выше, чем тот, который был получен нами при конденсации диметилвинилэтинилкарбинола с аммиаком [1].

Интересно отметить, что соотношения количеств пиридинов (IV), (V) и (VI), полученных при конденсации винилацетилена, ацетона и аммиака, в точности совпадают с соотношениями между этими пиридинами, полученными из диметилвинилэтинилкарбинола и аммиака. Это, по-видимому, указывает на общность механизма, по которому протекают обе реакции. Попытка получить пиридиновые основания конденсацией аммиака отдельно с ацетоном или винилацетиленом в наших условиях не увенчалась успехом.

Получение 2-метил-6-этилпиридина (I), а также (IV) и (V), по-видимому, протекает через промежуточное образование винилацетиленового амина (VII), который может получиться как из диметил- и метилэтилвинилэтинилкарбинолов, так и из кетонов, аммиака и винилацетилена по реакции, аналогичной реакции Манниха с последующим замыканием в пиридин

$$\left.\begin{array}{l}(CH_3)(R)C(OH){-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2\\ (CH_3)(R)CO + CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2\end{array}\right\} \xrightarrow{+NH_3} \left[(CH_3)(R)C(NH_2){-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2\right]\ (VII) \longrightarrow$$ пиридин с заместителями CH_3, R и (CH_3)

где $R = CH_3$ или C_2H_5

Образование 2,3,6-триметилпиридина из винилацетилена, аммиака и метилэтилкетона легко представить по следующей схеме

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{NH_3}$$ пиридин с заместителями CH_3, $-CH_3$, $-CH_3$ (2,3,6-триметилпиридин)

Аналогичной схемой можно объяснить и образование пиридинов (I) и (IV)

$C_2H_5-CO(CH_3)$ $C(\equiv CH)-CH=CH_2$ $\xrightarrow{NH_3}$ [пиридин: R, N, $-CH_3$] $\xleftarrow{NH_3}$ $CH_3-CO(CH_3)$ $C(\equiv CH)-CH=CH_2$

Продукты дегидратации винилацетиленовых спиртов не могут считаться промежуточными в данной реакции, так как, как было нами установлено, конденсация винилизопропенилацетилена (продукт дегидратации диметилвинилэтинилкарбинола) с аммиаком не дает пиридиновых оснований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция синтеза пиридиновых оснований осуществлялась в кварцевой трубке, заполненной 40 *мл* катализатора и помещенной в трубчатую печь. Температура процесса измерялась термопарой в середине слоя катализатора. Органические реагенты подавались из электролитического дозатора, аммиак поступал из баллончика. Продукты реакции улавливались ловушками, охлаждаемыми ледяной водой. Катализат обрабатывался соляной кислотой (1 : 1), при этом отделялись нейтральные продукты. Из кислого раствора, промытого эфиром, едким натром, выделялись основания, которые после извлечения эфиром и просушки плавленым едким кали перегонялись из колбы Фаворского.

Катализатор $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80) готовился пропиткой гранулированной (2×2×2) промышленной окиси алюминия уксуснокислым кадмием, просушкой и переводом ацетата кадмия в фосфат раствором трехзамещенного фосфата натрия. После отмывки гранул катализатора от иона натрия (по окрашиванию пламени) катализатор сушился при 100—110°, а затем прокаливался в токе воздуха при 500°. Катализатор $CdHPO_4/CaHPO_4$ (20 : 80) готовился приливанием рассчитанного количества аммиака к раствору уксуснокислого кальция, нитрата кадмия и фосфорной кислоты, взятых в соотношениях, обеспечивающих получение катализатора указанного состава, с последующей отмывкой, просушкой и прокалкой при 500°. Методика приготовления окисного кадмиевого катализатора приведена в предыдущей статье.

После каждого опыта катализатор регенерировался продуванием воздуха в течение 2—3 час. при 500°. Метилэтилвинилэтинилкарбинол с т. кип. 64—65° (10 *мм*); n_D^{20}1,4805, синтезирован из метилэтилкетона и винилацетилена [4] по методу Иоцича.

Контактирование метилэтилвинилэтинилкарбинола с аммиаком проводилось на катализаторе CdO/Al_2O_3. Влияние температуры и объемной скорости подачи карбинола на выход катализата и пиридиновых оснований представлено в табл. 1. Влияние молярного соотношения карбинола и аммиака изучалось на примере диметилвинилэтинилкарбинола и было установлено, что оптимальный выход достигается при молярном отношении аммиака к карбинолу 3:1, дальнейшее увеличение молярного соотношения аммиака к карбинолу не сказывается на выходе оснований. Учитывая сказанное, в случае метилэтилвинилэтинилкарбинола, в реакцию также вводился трехкратный избыток аммиака. С целью идентификации 34 *г* смеси оснований, полученных при 400°, объемной скорости 1,4 час$^{-1}$ и молярном отношении карбинола к аммиаку 1:3, разогнаны на колонке в 25 теоретических тарелок; при этом выделены фракции: I, т. кип. 158—161°—27,7 %; II, т. кип. 168—170°—42,5%. Остальное предгон и остаток.

Фракция I, т. кип. 158—161° (730 *мм*); n_D^{20}1,4944 (пикрат, т. пл. 126—127°, пикролонат, т. пл. 164—166°), представляет собой 2-метил-6-этилпиридин (I).

По литературным данным [5]; т. кип. 160°; n_D^{25} 1,4921; [6]; пикрат имеет т. пл. 126—127°; [7]; пикролонат, т. пл. 165—166°.

Фракция II, т. кип. 168—170° (730 *мм*); n_D^{20} 1,5030 (пикрат, т. пл. 177°), представляет собой 2,3,6-триметилпиридин (II).

Таблица 1

Влияние условий опыта на выход пиридиновых оснований из метилэтилвинилэтинилкарбинола и аммиака на CdO/Al_2O_3

Молярное отношение карбинола к NH_3 (1:3)

Номер опыта	Температура реакции в °C	Объемная скорость подачи карбинола в $час^{-1}$	Выход катализата в %	Выход оснований на карбинол в %
Влияние температуры				
1	300	1,4	71,0	25,6
2	360	1,4	77,3	32,0
3	400	1,4	75,0	32,2
4	450	1,4	68,3	22,3
5	480	1,4	56,0	23,4
Влияние скорости подачи реакционной смеси				
6	360	0,94	75,1	24,7
7	360	1,4	77,3	32,0
8	360	1,65	73,0	30,2
9	360	1,9	76,4	21,3

Пикрат: найдено N 16,11%. $C_{14}H_{14}N_4O_7$. Вычислено: N 15,99%. По литературным данным [7]: т. кип. 173° (743 *мм*); пикрат имеет т. пл. 177—178°.

Контактирование смеси винилацетилена и метилэтилкетона с аммиаком проводилось на катализаторе $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80). Винилацетилен получен нагреванием на кипящей водяной бане диметилвинилэтинилкарбинола с 2% порошкообразного едкого кали, после отмывки от ацетона водой и просушки хлористым кальцием он конденсировался в ловушках при —20°; выход 74%. Температура кипения полученного винилацетилена 5°.

Смесь органических реагентов готовилась растворением рассчитанного количества винилацетилена в метилэтилкетоне и подавалась в каталитическую трубку из дозатора, охлаждаемого ледяной водой; зависимость выхода пиридиновых оснований от температуры реакции и объемной скорости подачи реакционной смеси приведена в табл. 2.

При фракционной разгонке на колонке 105,5 *г* пиридиновых оснований, полученных пропусканием смеси винилацетилена, метилэтилкетона и аммиака в молярных отношениях 1 : 3 : 7,5 над $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80) при 400° и объемной скорости 0,33 $час^{-1}$ (по винилацетилену), выделены фракции: I, т. кип. 158—161°, 10,4%; II, т. кип. 168—172°, 57,7%; III, т. кип. 195—203°; 29,5%.

Фракция I, т. кип. 158—161° (730 *мм*); n_D^{20} 1,4940; (пикрат, т. пл. 126—127°; пикролонат, т. пл. 164,5—166°) представляет собой 2-метил-6-этилпиридин (I). Смешанная проба пикрата с образцом, полученным из метилэтилвинилэтинилкарбинола, не дала депрессии температуры плавления.

Фракция II, т. кип. 168—172° (730 *мм*); n_D^{20} 1,5030 (пикрат, т. пл. 177°) представляет собой 2,3,6-триметилпиридин (II). Смешанная проба пикрата с образцом, полученным из метилэтилвинилэтинилкарбинола, не дала депрессии температуры плавления.

Фракция III, т. кип. 195—203° (730 *мм*); т. пл. 78—80° (пикрат, т. пл. 173—174°) представляет собой 2,3,5,6-тетраметилпиридин (III).

Пикрат: найдено: N 15,52%. $C_{15}H_{16}N_4O_7$. Вычислено: N 15,37%. По литературным данным [7]: т. кип. 197—198°; т. пл. 81°; пикрат имеет т. пл. 173,5°.

Катализатор $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ работает без снижения активности в течение 2 час. и полностью восстанавливает свою активность при 2-часовой регенерации при 500° в токе воздуха. При контактировании винилацетилена, а также раствора винилацетилена в бензоле с аммиаком на катализаторе $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ в оптимальных условиях пиридиновых оснований не было получено.

Таблица 2

Влияние условий опыта на выход пиридиновых оснований из винилацетилена, метилэтилкетона и аммиака

Скорость подачи аммиака 30 *л/час*

Номер опыта	Молярное отношение винилацетилен : кетон	Температура реакции в °C	Объемная скорость подачи реакционной смеси в час⁻¹	Выход катализата на пропущ. реакционную смесь в %	Выход оснований на винилацетилен в %
		Влияние температуры реакции			
1	1:4	300	1,3	91,2	25,3
2	1:4	350	1,3	95,7	41,9
3	1:4	400	1,3	97,8	79,6
4	1:4	450	1,3	84,5	68,3
5	1:4	475	1,3	77,0	65,9
6	1:4	530	1,3	56,5	43,5
		Влияние скорости подачи реакционной смеси			
7	1:4	400	0,5	91,7	66,3
8	1:4	400	1,0	95,3	73,8
9	1:4	400	1,3	97,8	79,6
10	1:4	400	1,6	96,8	69,9
		Влияние молярного отношения реагентов			
11	1:1	400	1,3	88,7	50,2*
12	1:2	400	1,3	90,0	56,0
13	1:3	400	1,3	94,0	69,2**
14	1:4	400	1,3	97,8	79,6
15	1:6	400	1,3	86,1	61,2

* Выход на кетон 67,1%. ** Выход на кетон 40,5%.

Конденсация метилэтилкетона с аммиаком на $Cd_3(PO_4)/Al_2O_3$ проведена при 400—410°, скорости подачи аммиака 30 *л/мин* и объемной скорости 1,32 час⁻¹ (по метилэтилкетону). Из 210 *г* метилэтилкетона получено 34 *г* оснований, из которых при разгонке на колонке выделено 12,4% фракции I, т. кип. 168—176° (735 *мм*) и 34% фракции II, т. кип. 190—200° (735 *мм*). Фракция I получена с выходом 1,6% (на кетон); ее пикрат после 6-кратной перекристаллизации из спирта имеет т. пл. 176—177°. Смешанная проба с пикратом 2,3,6-триметилпиридина не дала депрессии температуры плавления. Фракция II (выход 3% на кетон) представляла собой кристаллическое вещество и после двукратной возгонки имела т. пл. 80°. Смешаная проба с 2,3,5,6-тетраметилпиридином не дала депрессии температуры плавления.

Контактирование винилацетилена и ацетона с аммиаком проводилось на катализаторах: $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80), CdO/Al_2O_3 (30 : 70), $CdHPO_4/CaHPO_4$ (20 : 80) и на промышленной окиси алюминия. Как показали опыты (табл. 3), наиболее высокие выходы пиридиновых оснований получены на $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ и CdO/Al_2O_3.

Отработка оптимальных условий реакции проведена на CdO/Al_2O_3 и представлена в табл. 4. При фракционной разгонке на колонке в 25 тео-

ретических тарелок 59 *г* пиридиновых оснований, полученных пропусканием раствора винилацетилена в ацетоне и аммиака в молярных отношениях 1 : 3 : 6,7, над CdO/Al_2O_3 при 380° и объемной скорости 0,21 $час^{-1}$ (по винилацетилену), выделены фракции: I, т. кип. 141—142° (743 *мм*), 74,5%; II, т. кип. 150—153° (743 *мм*), 16,5%; III, т. кип. 168—175° (743 *мм*), 7,1%.

Таблица 3

Зависимость выхода пиридиновых оснований в оптимальных условиях от состава катализатора

Скорость подачи аммиака 30 *л/мин* (В. А. — винилацетилен; р. с. — реакционная смесь)

Катализатор	Молярн. отношение В. А. : кетон	Температура реакции в °С	Объемная скорость подачи р. с.	Выход катализата на р. с. в %	Выход оснований на винилацетилен в %
$Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$	1 : 3	380	1,4	77,4	62,6
CdO/Al_2O_3	1 : 3	400	1,4	73,1	64,7
$CdHPO_4/CaHPO_4$	1 : 3	400	1,4	61,5	34,1
Al_2O_3	1 : 3	400	1,4	68,1	12,6

Таблица 4

Влияние условий на выход оснований при конденсации ацетона и винилацетилена с аммиаком

Номер опыта	Молярное отношение винилацетилен : кетон	Температура реакции в °С	Объемная скорость реакционной смеси в $час^{-1}$	Выход катализата в %	Выход оснований на винилацетилен в %
		Влияние температуры реакции			
1	1 : 3	300	1,4	85,6	58,8
2	1 : 3	350	1,4	78,8	60,3
3	1 : 3	380	1,4	73,1	64,7
4	1 : 3	400	1,4	74,5	62,3
5	1 : 3	450	1,4	68,0	47,1
		Влияние молярного отношения реагентов			
6	1 : 1	380	1,4	68,2	23,1
7	1 : 2	380	1,4	74,9	61,9
8	1 : 3	380	1,4	73,1	64,7
9	1 : 5	380	1,4	78,2	43,1
10	1 : 6	380	1,4	77,4	25,7
		Влияние скорости подачи реакционной смеси			
11	1 : 3	380	0,5	68,9	48,1
12	1 : 3	380	1,0	70,2	59,3
13	1 : 3	380	1,4	73,1	64,7
14	1 : 3	380	2,0	77,7	50,3

Фракция I, т. кип. 141—142° (743 *мм*); n_D^{20} 1,4968 (пикрат имеет т. пл. 162—162,5°) представляет собой 2,6-диметилпиридин. Смешанная проба с аутентичным образцом не дала депрессии температуры плавления. Фракция II, т. кип. 150—153° (743 *мм*); n_D^{20} 1,5030 (пикрат имеет т. пл. 181°) представляет собой 2,4-диметилпиридин. Смешанная проба пикратов имеет т. пл. 181°. Фракция III, т. кип. 168—175 (743 *мм*); n_D^{20} 1,4983 (пикрат и смешанная проба имеют т. пл. 154—155°), представляет собой 2,4,6-триметилпиридин.

ВЫВОДЫ

1. Каталитическая конденсация метилэтилвинилэтинилкарбинола с аммиаком приводит к образованию 2-метил-6-этилпиридина и 2,3,6-триметилпиридина.

2. Те же продукты и 2,3,5,6-тетраметилпиридин получаются конденсацией аммиака со смесью метилэтилкетона и винилацетилена с общим выходом до 79,6%.

3. Взаимодействие аммиака, винилацетилена и ацетона дает с высоким выходом легко разделимую смесь 2,4- и 2,6-диметил- и 2,4,6-триметилпиридина.

Институт химии
Восточно-Сибирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
24.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский и Л. И. Верещагин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1715.
2. A. F. Thompson, J. Burr, E. Shaw, J. Amer. Chem. soc. **63**, 186 (1941).
3. М. П. Опарина, Ж. общ. химии **19**, 1351 (1949).
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, сер. хим. **1938**, 683.
5. И. Хейльброн и Г. М. Бэнбери, Словарь органических соединений, т. II, ИЛ, М., 1949, стр. 703.
6. I. Michalski, K. Studniarski, Roczn. Chem. **29**, 1141 (1955).
7. H. Ferles, I. Iizba, Chemie pyridinu, Praha, 1957, стр. 60—88.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА, Г. И. ПЛОТНИКОВА и Н. С. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 5. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ТИОЭФИРОВ БУТАДИЕНА-1,3 И ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Продолжая исследование свойств этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров, полученных на основе диацетилена и спиртов [1] или меркаптанов [2—4], было интересно выяснить возможность взаимодействия их со спиртами и меркаптанами. В предыдущих работах было показано, что этинилвиниловые эфиры реагируют со спиртами [1], а этинилвиниловые тиоэфиры реагируют с меркаптанами [2—5]

$$\underset{(I)}{CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OR} + ROH \longrightarrow \underset{(II)}{CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH(OR)_2} \qquad (1)$$

$$\underset{(III)}{CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}SR} + R'SH \longrightarrow \underset{(IV)}{R'S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}SR} \qquad (2)$$

Реакция этинилвиниловых эфиров со спиртами протекает по ионному механизму и приводит к образованию ацеталей бутин-2-аля-4 (уравнение 1). Попытка провести эту реакцию по свободно-радикальному механизму, как показано в настоящем сообщении, не привела к положительному результату. Взаимодействие этинилвиниловых тиоэфиров с меркаптанами протекает уже при смешении исходных компонентов и завершается синтезом симметричных и несимметричных дитиоалкил(арил)бутадиенов-1,3 (уравнение 2), скорость образования и выход которых увеличиваются при нагревании и под влиянием радикальных инициаторов. Симметричные дитиоалкил(арил)бутадиены-1,3 могут быть получены также и при непосредственном действии диацетилена на меркаптаны [2, 3].

Целью настоящей работы было изучение условий взаимодействия этинилвиниловых эфиров с меркаптанами и этинилвиниловых тиоэфиров со спиртами, что должно было привести к синтезу разнообразных смешанных тиоэфиров бутадиена-1, 3 по такой схеме

$$\left.\begin{array}{l} а)\ CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OR + R'SH \\ б)\ CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}SR' + ROH \end{array}\right] \longrightarrow \underset{(V)}{R'S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}OR} \qquad (3)$$

при $R'=C_2H_5$: $R=C_4H_9$ (VI); $R=C_6H_{11}$ (VII); $R=C_6H_5CH_2$ (VIII)

при $R'=C_6H_5$: $R=C_4H_9$ (IX); $R=C_6H_{11}$ (X); $R=C_6H_5CH_2$ (XI)

Результаты исследования показали, что этинилвиниловые эфиры (I) гладко реагируют с меркаптанами (уравнение 3,а) с образованием тиоалкил(арил)бутадиеновых эфиров (V), содержащих алкильные, ароматические и гидроароматические радикалы. По опытным данным тиофенол присоединяется к этинилвиниловым эфирам при смешении реа-

гентов; реакция сопровождается разогреванием смеси: присутствие нитрила азоизомасляной кислоты несколько увеличивает выход конечных продуктов.

Присоединение этилмеркаптана к этинилвиниловым эфирам быстрее происходит при нагревании реагентов до 75—80° и в присутствии нитрила сопровождается хорошим выходом бутадиеновых производных. Присутствие КОН в реакционной смеси в некоторых случаях сопровождалось меньшим выходом бутадиеновых эфиров, что говорит о том, что изучаемая реакция протекает охотнее по радикальному механизму.

Таблица 1

Спектры дитиоэтилбутадиена-1,3, полученного под влиянием КОН и нитрила и остаточного, после диенового синтеза, продукта (от 2500 до 1300 $см^{-1}$)

Реагент	Продукт	Вид спектра	Частоты в $см^{-1}$	
			дитиоэтилбутадиена-1,3	лишние
КОН	Дитиоэтилбутадиен-1,3	ИК	1592, 1544, 1495	
		раман	1598 (600), 1543 (500), 1493	
	Остаточный после диенового синтеза продукт	ИК	1596, 1540, 1496	1948, 1702
		раман	1600 (600), 1543 (300), 1498	1940, 1704
Нитрил	Дитиоэтилбутадиен-1,3	ИК	1590, 1542, 1498	
		раман	1600 (600), 1542 (500), 1500	
	Остаточный после диенового синтеза продукт	ИК	1592, 1543, 1496	1944, 1707
		раман	1598 (600), 1544 (300), 1498	1942, 1705

Однако попытки присоединения спирта к этинилвиниловому тиоэфиру (III) (уравнение 3, б) не привели к желаемому результату. В условиях присоединения спиртов к этинилвиниловым эфирам (HCl) и в условиях, благоприятных для реакций присоединения этинилвиниловых тиоэфиров (нитрил), спирт не присоединялся.

Строение синтезированных тиоалкил(арил)алкоксибутадиенов-1,3 было доказано титрованием их спиртовым раствором сулемы [2], введением их в диеновый синтез с малеиновым ангидридом, а также спектроскопическим исследованием. Ввиду того, что диеновый синтез дитиоалкил(арил)бутадиенов и изучаемых смешанных бутадиенов протекает на 70—85% [2, 3], то оставалось невыясненным строение не вовлеченной в эту конденсацию части продукта. Спектроскопический анализ этого остаточного продукта на примере дитиоэтилбутадиена показал, что все спектры его соответствуют дитиоэтилбутадиену-1,3 (табл. 1) и, следовательно, неполнота протекания диенового синтеза может быть объяснена возможным наличием цисоидных и трансоидных конфигураций, присущих молекулам некоторых бутадиеновых производных [5—7]. Такая возможность подтверждается тем, что интенсивность раман-линий 1540 $см^{-1}$ резко уменьшается при переходе от дитиоэтилбутадиена-1,3 к остаточному продукту после диенового синтеза.

Новые линии, появившиеся в спектре остаточного продукта, можно отнести к следам фталевого ангидрида, образовавшегося при диеновом синтезе. Спектроскопическому анализу были подвергнуты также дитиоэтилбутадиены, синтезированные по ионному и по радикальному механизмам. Во всех случаях были обнаружены частоты дитиоэтилбутадиенов-1,3 (табл. 1); это показывает, что как в условиях ионного, так и в условиях свободно-радикального процесса меркаптан присоединяется к этинилвиниловому тиоэфиру по тройной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1-бутокси-4-тиоэтилбутадиена-1,3 (VI). 3,4 *г* (0,027 *М*) этинилвинилбутилового эфира, 5,1 *г* (0,082 *М*) этилмеркаптана и 0,025 *г* нитрила азоизомасляной кислоты нагревались в запаянной ампуле в течение 8 час. до 75—80°. После отгонки этилмеркаптана были собраны следующие фракции: фракция I, т. кип. 90—132° (14 *мм*); 0,2 *г*; фракция II, т. кип. 133—135° (14 *мм*), 4,9 *г*; остаток 0,1 *г*.

Фракция II при повторной разгонке оказалась бутокситиоэтилбутадиеном-1,3 с т. кип. 102,8 (2 *мм*); n_D^{20} 1,5198; d_4^{20} 0,9461; найдено *MR* 59,85. $C_{10}H_{18}SO$ 2F. Вычислено *MR* 57,06. Найдено: С 64,14; 64,00; Н 9,71; 9,77; S 16,69; 16,93%. $C_{10}H_{18}SO$. Вычислено: С 64,47; Н 9,73; S 17,21%. Выход 96,0% от теорет.

Из тех же количеств исходных веществ и 0,1 *г* КОН, в тех же условиях, было получено 4,0 *г* (97,5% от теорет.) бутокситиоэтилбутадиена-1,3. Результаты опытов взаимодействия других этинилвиниловых эфиров с этилмеркаптаном показаны в табл. 2 и 4.

Таблица 2

Синтез смешанных тиоэтилбутадиенов-1,3

Исходный эфир	Исходный меркаптан	Молярное отношение эфир—меркаптан	Реагент	Температура реакции в °С	Время реакц. в часах	Выход бутадиена-1,3 в % от теорет.
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OC_4H_9$	C_2H_5SH	1 : 3	Нитрил	75—80	8	96,0
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OC_4H_9$	C_2H_5SH	1 : 3	КОН	75—80	8	97,5
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OC_6H_{11}$	C_2H_5SH	1 : 1	—	75—80	5	43,1
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OC_6H_{11}$	C_2H_5SH	1 : 1	КОН	75—80	6,5	72,8
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OC_6H_{11}$	C_2H_5SH	1 : 1	Нитрил	75—80	6,5	92,4
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OCH_2C_6H_5$*	C_2H_5SH	1 : 1	»	80	7,0	39,4

* В условиях реакции этот эфир осмоляется.

Синтез 1-циклогексокси-4-тиофенилбутадиена-1,3. В реакционную колбу с мешалкой и термометром помещалась 4,6 *г* (0,03 *М*), этинилвинилциклогексилового эфира и 0,02 *г* нитрила азоизомасляной кислоты. При перемешивании было прибавлено 3,3 *г* (0,03 *М*) тиофенола, что вызвало повышение температуры смеси до 152°. При перегонке смеси в вакууме были собраны следующие фракции: фракция I с т. кип. 55—60° (2 *мм*), 0,2 *г*; фракция II с т. кип. 179—183° (2 *мм*), 7,35 *г*; остаток 0,4 *г*.

После двукратной перегонки из фракции II был выделен 1-циклогексокси-4-тиофенилбутадиен-1,3 с т. кип. 183—183,5° (2 *мм*); n^{20} 1,6122; d_4^{20} 1,0663; найдено *MR* 84,91. $C_{16}H_{20}SO$ 5F. Вычислено *MR* 78,97. Найдено: С 73,78; 73,50; Н 7,68; 7,80; S 12,15; 12,20%. $C_{16}H_{20}SO$. Вычислено: С 73,79; Н 7,74; S 12,31%. Выход 93,0% от теорет.

Результаты опытов взаимодействия других этинилвиниловых эфиров с тиофенолом показаны в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Синтез смешанных тиофенилбутадиенов-1,3

Исходный эфир	Исходный меркаптан	Молярное отношение эфир : меркаптан	Реагент	Температура реакции в °С	Время реакции в часах	Выход бутадиена-1,3 в % от теорет.
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CHOC_4H_9$	C_6H_5SH	1 : 1	КОН	20—100	1,5	80,8
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CHOC_6H_{11}$	C_6H_5SH	1 : 1	Нитрил	20—150	0,5	93,0
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CHOCH_2C_6H_5$	C_6H_5SH	1 : 1	—	20—140	0,5	84,2

Таблица 4

Характеристики синтезированных смешанных тиоэтил(фенил)бутадиенов-1,3

Формула бутадиена	Реагент при синтезе	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % S	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % S
$C_6H_{11}OCH{=}CH{-}CH{=}CHSC_2H_5$ (VII)	Нитрил	134,0 (3)	1,5468	1,0013	67,23	64,09	67,68 67,49	9,54 9,56	14,78 14,72	67,87	9,49	15,09
То же	KOH	136—137 (3)	1,5460	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_6H_5CH_2O{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}SC_2H_5$ (VIII)	Нитрил	148—148,5 (2,5)	1,5755	1,0122	71,98	67,31	70,95 71,05	7,57 7,53	14,65 14,65	70,87	7,32	14,55
$C_4H_9O{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}SC_6H_5$	KOH	153—153,5 (2)	1,5929	1,0261	77,38	71,93	71,55 71,30	7,75 7,79	13,35 13,40	71,75	7,74	13,68
$C_6H_{11}O{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}SC_6H_5$ (X)	Нитрил	183—183,5 (2)	1,6122	1,0663	84,91	78,97	73,78 73,50	7,68 7,80	12,15 12,20	73,79	7,74	12,31
$C_6H_5CH_2O{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}SC_6H_5$ (XI)	—	203 (3,5)	1,6184	1,1196	84,03	82,18	76,04 76,05	6,14 6,11	11,96 11,98	76,08	6,01	11,95

Титрование 1-циклогексокси-4-тиофенилбутадиена-1,3 спиртовым раствором сулемы. К навеске бутадиена было прибавлено двукратное количество 20%-ного раствора сулемы в этиловом спирте. После стояния в течение двух суток смесь была оттитрована 0,1 *N* NaOH в присутствии метилоранжа. Найдено бутадиена в процентах от теорет. 97,96; 98,78.

Конденсация бутокситиоэтилбутадиена-1,3 (VI) с малеиновым ангидридом, 1,1 *г* бутокситиоэтилбутадиена-1,3 и 0,55 *г* малеинового ангидрида, растворенного в 10 *мл* бензола в запаянной ампуле, нагревались до 125—130° в течение 10 час. Разгонкой было выделено 0,62 *г*. (71,2% от теорет.) фталевого ангидрида; т. пл. 130—130,5°.

Взаимодействие этинилвинилтиоэтилового эфира с этиловым спиртом. а) в присутствии HCl. В трехгорлую колбу с мешалкой и термометром было помещено 4,0 *г* этинилвинилтиоэтилового эфира [т. кип. 47—48° (5 *мм*); n_D^{26} 1,5403], 1,6 *г* этанола и при перемешивании добавлено 2 капли концентрированной HCl. Перемешивание продолжали в течение 4 час., после чего кислоту нейтрализовали содой, а продукт разгоняли. Было выделено 3,5 *г* этинилвинилтиоэтилового эфира с т. кип. 46—47° (5 *мм*); n_D^{26} 1,5402.

б) В присутствии нитрила азоизомасляной кислоты. 2 *г* этинилвинилтиоэтилового эфира, 3 *г* этанола и 0,01 *г* нитрила азоизомасляной кислоты в запаянной ампуле нагревалось 6 час. до 65—70°. После разгонки сырца было выделено 1,8 *г* непрореагировавшего этинилвинилтиоэтилового эфира с т. кип. 53° (8,5 *мм*); n_D^{20} 1,5450.

Взаимодействие этинилвинилбутилового эфира с бутанолом в присутствии азонитрила. а) 3,4 *г* этинилвинилбутилового эфира [т. кип. 54—55° (8 *мм*); n_D^{20} 1,7402], 6,2 *г* бутанола и 0,03 *г* нитрила азоизомасляной кислоты в запаянной ампуле нагревались до 100—110° в течение 7,5 час. После разгонки содержимого ампулы перегонкой было выделено 6,3 *г* бутанола, 2,95 *г* этинилвинилбутилового эфира [т. кип. 53—54° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4700] и 0,3 *г* смолы.

Спектроскопическому исследованию были подвергнуты пять основных видов производных диацетилена, синтезированных нами [1—3]: этинилвиниловые эфиры (1), этинилвиниловые тиоэфиры (3), ацетали бутиналя (2), 1,4-дитиоалкил (фенил) бутадиены-1,3 (4) и смешанные 1,4-тиоалкил (фенил)-алкоксибутадиены-1,3. Были изучены инфракрасные и раман-спектры перечисленных соединений. Спектры инфракрасного поглощения этих соединений были получены на однолучевом инфракрасном спектрометре ИКС-11 при толщине слоя 0,05 *мм*. Изучалась область спектра от 1400 до 2500 $см^{-1}$. Результаты сведены в табл. 5. Ошибка в определении частот зависит от области спектра и лежит в пределах 5—10 $см^{-1}$.

Таблица 5

ИК-спектры исследуемых веществ*

Формула	Частоты колебаний в $см^{-1}$				
	C≡C	C C	бензольного кольца	C—H	C O
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OC_4H_9$	2096 ср	1632 и		1456 и	1772 сл
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OC_6H_{11}$	2092 ср	1634 и		1470 и	
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OCH_2C_6H_5$	2094 ср	1635 и	1944 сл 1588 и 1472 и	1450 и	1704 ср
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}SC_2H_5$	2090 ср	1566 и		1444 и	
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}SC_6H_5$	2094 ср	1574 и	1934 сл 1583 и 1474 и	1438 и	
$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH{-}(OCH_2C_6H_5)_2$	2235 сл		1942 ср 1596 и 1478 и	1454 и	1700 ср
$C_2H_5S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}SC_2H_5$		1592 ср 1542 и		1496 и	
$C_6H_5{-}S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}SC_6H_5$		1660 ср 1602 и	1942 ср 1590 и 1470 и	1470 и	
$C_2H_5S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}SC_6H_5$		1650 ср 1586 и	1934 сл 1594 и 1470 и	1440 и	
$C_2H_5S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}OC_4H_9$		1644 и 1575 и		1450 и	1774 сл
$C_6H_5S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}OC_4H_9$		1658 и 1594 и	1936 сл 1574 и 1472 и	1472 и	1774 сл
$C_6H_5S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}OC_6H_{11}$		1650 и 1592 и	1934 сл 1572 и 1472 и	1472 и	
$C_6H_5S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}OCH_2C_6H_5$		1655 ср 1594 и	1938 ср 1580 и 1474 и	1446 и	1702 ср
$C_2H_5S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}OC_6H_{11}$		1638 и 1574 и		1446 и	1774 сл
$C_2H_5S{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}OCH_2C_6H_5$		1640 ср 1570 ср	1945 сл 1594 и 1469 и	1469 и	1703 ср

* Интенсивности указаны в трехбалльной системе; и — интенсивная; ср — средней интенсивности; сл — слабая.

Спектры комбинационного рассеяния были получены с целью более точного измерения частот некоторых колебаний (ошибка в измерении частот не превышала 2 $см^{-1}$). Раман-спектры были сняты на стандартном приборе ИСП-51 в циклогексановых растворах при малых концентрациях, так как исследуемые соединения были заметно окрашены. Время экспозиции при съемке ограничивалось разложением веществ под действием излучения и не превышало 1 часа. Этим и объясняется неполнота некоторых спектров. Результаты измерений полученных раман-спектров сведены в табл. 6.

В табл. 6 в скобках указаны коэффициенты интегральной интенсивности по визуальной оценке в шкале, в которой за единицу принята одна сотая интенсивности линии 313 $см^{-1}$ в расчете на 1 *М* (возбуждение от синей линии ртути).

Как видно из спектров (табл. 5, 6), тройная C≡C связь сильно взаимодействует с двойной C=C связью. Взаимное влияние между этими группами проявляется в некотором понижении частот и увеличении ин-

тенсивностей соответствующих полос инфракрасного поглощения и раман-линий [8, 9].

Интересно отметить, что у этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров частота двойной связи C=C не расщеплена, как это наблюдается у различных виниловых эфиров и тиоэфиров [10]. Этот факт, очевидно, объясняется наличием только одной конфигурации из числа мыслимых поворотных изомеров. Влияние гетероатомов в молекулах типа C≡C—C=C—X ($X=OC_4H_9$, OC_6H_{11}, $OCH_2C_6H_5$, SC_2H_5, SC_6H_5) сказывается на частоте двойной связи: у тиоэфиров она снижена гораздо больше, чем у эфиров. Аналогичный эффект наблюдался и другими авторами [11]. Тройная связь C≡C, вероятно не испытывает влияния со стороны гетероатомов, и соответствующая ей частота одинакова у эфиров, тиоэфиров и винилацетилена [9]. В этом случае сказывается, очевидно, экранирующее действие двойной C=C связи. В самом деле, как показано в работе [12], взаимное влияние атомных групп, разделенных системами π-связей, с удлинением этих систем ослабевает.

Таблица 6

Раман-спектры исследованных соединений

CH≡C-CH-CH— $-OC_4H_9$	CH≡C—CH=CH— $-SC_2H_5$	C_2H_5S CH=CH— —CH=CH—OC_4H_9	C_2H_5S-CH CH—CH= —CH—OC_6H_{11}	C_2H_5S—CH=CH —CH=CH—SC_2H_5
321 (о. ф)				
510 (100)				
				699 (0)
				783 (20)
915 (50)			835 (100)	847 (0)
1032 (0)				863 (10)
1070 (0)				1050 (20)
				1088 (20)
1228 (10)	1215 (20)		1135 (50)	1134 (20)
1268 (10 дв.)				1189 (50)
1315 (10 дв.)			1212 (100)	
1412 (20)			1240 (50)	1236 (100)
1452 (10)			1294 (50)	1291 (50)
1472 (20)			1442 (50)	
				1493 (50)
1631 (500)	1563 (500)	1576 (500)	1573 (500)	1543 (500)
2099 (400)	2099 (400)	1642 (600)	1638 (600)	1600 (600)

Таблица 7

Положение частот C=C колебаний в зависимости от гетероатомов и радикалов

Соединение	Частоты в $см^{-1}$	
H_5C_2S—CH=CH—CH=CH—SC_2H_5	1600	1540
H_5C_6S—CH=CH—CH=CH—SC_2H_5	1650	1585
H_5C_6S—CH=CH—CH=CH—SC_6H_5	1660	1600
H_5C_2S—CH=CH—CH=CH—OR	1640	1575
H_5C_6S—CH=CH—CH=CH—OR	1655	1595

Примечание: $R=C_4H_9$; C_6H_{11}; $CH_2C_6H_5$.

Исследованные нами молекулы замещенных бутадиена содержат две сопряженные двойные связи C=C. Частота двойной связи в спектрах этих молекул расщеплена на две компоненты, отстоящие друг от друга примерно на 60 $см^{-1}$. Расщепление частоты двойной связи C=C можно объяснить скорее всего наличием поворотных изомеров.

Частота C=C связи у соединений типа X—C=C—C=C—Y (где X и Y=OC_4H_9, OC_6H_{11}, $OCH_2C_6H_5$, SC_2H_5, SC_6H_5) зависит от гетероатомов и радикалов при них. Эта зависимость видна из табл. 7.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия синтеза смешанных 1,4-тиоалкил(арил)бутадиеновых-1,3 эфиров из этинилвиниловых эфиров и меркаптанов с хорошим выходом. Строение их доказано титрованием их спиртовым раствором сулемы, введением их в диеновый синтез и спектральным анализом.

2. Изучены инфракрасные и раман-спектры основных функциональных производных диацетилена, синтезированных авторами: этинилвиниловых эфирсв и тиоэфиров, ацеталей бутин-2-аля-4, дитиоалкил(фенил) бутадиенов-1,3 и смешанных тиоалкил (фенил) бутадиеновых-1,3 эфиров. Отмечено взаимное влияние кратных связей, гетероатомов и радикалов в молекулах исследованных соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. К. Красильникова, Докл. АН СССР **114**, 1250 (1957).
2. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский и Г. И. Плотникова, Докл. АН СССР **120**, 301 (1958).
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова, Докл. АН СССР **124**, 107 (1959).
4. И. И. Гусейнов, Е. Н. Прилежаева и М. Ф. Шостаковский, Ж. общ. химии 3223 (1959).
5. Е. Н. Прилежаева, И. И. Гусейнов, Б. В. Лопатин и М. Ф. Шостаковский, Ж. общ. химии, 3227 (1959).
6. K. Alder, U. M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **270**, 178 (1950).
7. G. J. Szasz, A. N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. **49**, 358 (1953).
8. П. А. Акишин и В. М. Татевский, Докл. АН СССР **89**, 287 (1953).
9. Landolt-Börnstein Tabellen, 6 Aufl. Molekeln I, 1951.
10. М. И. Батуев, Е. Н. Прилежаева и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1947**, 123.
11. П. П. Шорыгин, Т. Н. Шкурина, М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева и Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 000, 000.
12. П. П. Шорыгин и Т. М. Иванова, Докл. АН СССР **121**, 70 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА и Т. М. УШАКОВА

ВИНИЛОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ

СООБЩЕНИЕ 3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭФИРОВ РЯДА БИЦИКЛОГЕПТЕНА И ДИЭНДОМЕТИЛЕНОКТАГИДРОНАФТАЛИНА, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

Из числа простых виниловых эфиров, исследованных в реакции диенового синтеза с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном, эфиры, содержащие ароматические радикалы, принадлежат к наиболее активным.

Продолжая систематическое исследование диенового синтеза с участием виниловых соединений типа $CH_2=CH—XR$ [1, 2], мы изучали эту реакцию, исходя из циклопентадиена и гексахлорциклопентадиена с виниларилoвыми эфирами: винил-β-нафтиловым, винилфениловым и винил-*p*-третичнобутилфениловым эфирами.

Конденсация виниларилoвых эфиров с циклопентадиеном протекает с образованием соответствующих эфиров бициклогептена и диэндометиленоктагидронафталина

$CH_2=CH—OAr$ → [бициклогептен]—OAr → [диэндометиленоктагидронафталин]—OAr (1)

$Ar=C_6H_5$ (I) $Ar=C_6H_5$ (IV)
$Ar=C_6H_4C_4H_9$-*трет* (II) $Ar=C_6H_4C_4H_9$-*трет* (V)
$Ar=C_{10}H_7$-β (III) $Ar=C_{10}H_7$-β (VI)

Соотношение количеств образующихся аддуктов [например (I) и (IV)] можно регулировать исходным отношением количеств взятых реакцию веществ. Как отмечалось ранее, для винилалкиловых эфиров [1], так и в данном случае, вторую стадию этой реакции можно проводить с гексахлорциклопентадиеном и получать эфиры дигидральдрина

[бициклогептен]—OAr + Cl, Cl, Cl, Cl, Cl_2 → Cl, Cl, Cl, CCl_2, Cl, Cl —OAr (2)

$Ar=C_6H_5$ (VII) $Ar=C_{10}H_7$-β (VIII)

Конденсация виниларилoвых эфиров с гексахлорциклопентадиеном приводит к образованию эфиров гексахлорбициклогептена

Ar = C_6H_5 (IX)
Ar = $C_6H_4C_4H_9$-*трет* (X)
Ar = $C_{10}H_7$-β (XI)

Для характеристики аддуктов, полученных на основе циклопентадиена, обычно используют двойную связь бициклогептена, так как известно, что двойная связь в бициклах с эндометиленовым мостиком обладает повышенной активностью. Пригодными для этой цели реакциями являются гидрирование и реакция с фенилазидом. Гидрирование двойной связи в системе бицикло-(2,2,1)гептена протекает гладко над обычными катализаторами гидрирования и приводит к соответствующим предельным соединениям [3—5].

Реакцию производных бицикло-(2,2,1)гептена с фенилазидом впервые провели Альдер и Штейн [6]. Авторы нашли, что двойная связь в напряженных кольцевых системах типа бицикло-(2,1,1)гептена является чрезвычайно чувствительной по отношению к фенилазиду, в то время, как двойная связь в ненапряженных циклах типа циклогексена и бицикло-(2,2,2)октена не взаимодействует с фенилазидом в тех же условиях. На основании этого авторы сделали вывод о том, что легкость протекания реакции аддуктов диенового синтеза с фенилазидом может служить характеристикой бицикло-(2,2,1)гептеновой структуры, что неоднократно подтверждалось и в других работах [7, 8].

Для характеристики производных бициклогептена и октагидронафталина (уравнение 1), полученных на основе виниларилових эфиров, к ним были применены описанные реакции. Гидрирование аддуктов над окисью платины при комнатной температуре привело к выделению с хорошими выводами предельных эфиров бициклогептана (ур. 3) и диэндометилендекалина (ур. 4)

H_2 (3)

Ar = C_6H_5 (XII); $C_6H_4C_4H_9$-*трет* (XIII); $C_{10}H_7$-β (XIV)

H_2 (4)

Ar = C_6H_5 (XV); $C_6H_4C_4H_9$-*трет* (XVI); $C_{10}H_7$-β (XVII)

Гидрированные аддукты — вязкие жидкости или кристаллические вещества камфарного запаха. Как и следовало ожидать, реакция с фенилазидом синтезированных аддуктов протекает гладко в мягких условиях и приводит к образованию кристаллических производных дигидротриазола, вероятно, являющихся смесью изомерных форм [9]

$+ C_6H_5N_3 \longrightarrow$ и (5)

Ar = C_6H_5(XVIII); $C_6H_4C_4H_9$ (XIX)

$+ C_6H_5N_3 \longrightarrow$ и (9)

Ar = C_6H_5 (XX); $C_6H_4C_4H_9$(XXI); $C_{10}H_7$(XXII)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие винил-β-нафтилового эфира с циклопентадиеном (ур. 1). а) при соотношении 2 : 1. В автоклав емкостью 200 *мл* было помещено 34 *г* (0,2 *М*) винил-β-нафтилового эфира и 6,6 *г* (0,05 *М*) дициклопентадиена. При нагревании до 170° в течение 14 час. давление в автоклаве не превышало 3—4 *атм*. Полученный вязкий темно-желтого цвета продукт был разогнан в вакууме: фр. I, т. кип. 100—102° (3 *мм*); 25,9 *г*; n_D^{20} 1,6145; фр. II, т. кип. 102—152° (3 *мм*); 0,3 *г*, n_D^{20} 1,6115; фр. III, т. кип. 155—160° (3 *мм*); 8,5 *г*; n_D^{20} 1,6153; остаток 4,5 *г*.

Фракции I и II содержали непрореагировавший винилнафтиловый эфир. Из фракции III после повторных разгонок был выделен 2-β-нафтоксибицикло (2,2,1) гептен-5-(III) — бесцветная густая жидкость с камфарным запахом; т. кип. 154—154,5° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,6162. При непродолжительном стоянии аддукт кристаллизуется в виде блестящих иголочек с т. пл. 65,5—67° (из метанола). Найдено: С 86,32; 86,28; Н 6,95; 6,96%. $C_{17}H_{16}O$. Вычислено: С 86,40; Н 6,83%; выход 72,3% от теорет.

Из остатка было выделено 2,1 *г* продукта с т. кип. 170—172° (0,006 *мм*), который быстро затвердевал в белый аморфный продукт и представлял собой 1,4,5,8-диэндометилен-2-β-нафтокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а,-октагидронафталин (VI). Найдено: С 86,92; 86,73; Н 7,16; 6,97%. $C_{22}H_{22}O$. Вычислено: С 87,36; Н 7,33%; выход 14,6% от теорет.

б) при соотношении 1:1. Из смеси 34 *г* (0,2 *М*) винил-β-нафтилового эфира и 13,2 *г* (0,1 *М*) дициклопентадиена в аналогичных условиях было выделено 12,9 *г* (67,1% от теорет.) 2-β-нафтоксибицикло-(2,2,1) гептена-5 (III) и 7,5 *г* (30,6% от теорет.) 1,4,5,8-диэндометилен-2-β-нафтокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталина (VI).

Взаимодействие винил-*p*-трет.бутилфенилового эфира с циклопентадиеном. Из смеси 49,6 *г* (3,0 *М*) винил-*p*-трет. бутилфенилового эфира и 13,2 *г* (0,2 *М*) циклопентадиена, обработанной в описанных выше условиях, было выделено 34,6 *г* не вошедшего в реакцию винилового эфира и два продукта реакции: 1) 12,85 *г* (62,3% от теорет.) 2-*p*-трет.бутилфеноксибицикло(2,2,1)гептена-5 (II) — блестящие белые иглы из метанола с т. пл. 35—36°; т. кип. 135—135,5° (1,5 *мм*). Найдено: С 84,29; 84,58; Н 9,25; 8,88%. $C_{17}H_{22}O$. Вычислено: С 84,24; Н 9,15% и 2) 8,7 *г* (33,2% от теорет) 1,4,5,8-диэндометилен-2*p*-трет.бутилфенокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталина (V) с т. кип. 193—193,5 (2 *мм*) в виде стеклоподобной бесцветной массы. Найдено: С 85,55; 85,39; Н 9,03; 8,92%. $C_{22}H_{28}O$. Вычислено: С 85,65; Н 8,97%.

Синтез 2-β-нафтокси-1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло(2,2,1)гептена-5 (XI). Смесь 3,4 *г* (0,02*М*) винил-β-нафтилового эфира и 5,4 *г* (0,02 *М*) гексахлорциклопентадиена нагревалась в колбочке с обратным холодильником при 110—120° в течение 3,5 час. После удаления непрореагировавших гексахлорциклопентадиена (1,2 *г*) и винил-β-нафтилового эфира (0,5 *г*) была выделена фракция (5,0 *г*) с т. кип. 205—215° (2 *мм*), которая при стоянии закристаллизовалась в 2-β-нафтокси-1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)гептен-5 (XI) — блестящие белые кристаллы. После перекристаллизации из смеси бензол-метанол вещество имело т. пл. 112—113°; т. кип. 204—206° (1 *мм*). Найдено: С 46,36; 46,39; Н 2,46; 2,50; Cl 48,38 48,31%. $C_{17}H_{10}Cl_6O$. Вычислено: С 46,09; Н 2,50; Cl 48,03%. Выход 56,8% от теорет.

В аналогичных условиях из 5,2 *г* винил *p*-трет.бутилфенилового эфира и 5,4 *г* гексахлорциклопентадиена было получено 5,0 *г* (61,4% от теорет.) 2-*p*-трет.бутилфенокси-1,4,5,6,7,7,-гексахлорбицикло-(2,2,1)гептена-5 (X), имеющего следующие константы: т. кип. 199—202° (2 *мм*); т. пл. 81—82° (из метанола). Найдено: С 45,48; 45,66; Н 3,60; 3,70; Cl 47,72; 47,67%. $C_{17}H_{16}Cl_6O$. Вычислено: С 45,46; Н 3,59; Cl 47,39%.

Подобным же образом из 3,6 *г* (0,03 *М*) винилфенилового эфира и 8,1 *г* (0,03 *М*) гексахлорциклопентадиена было получено 8,9 *г* (90,8% от теорет.) 2-фенокси-1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло(2,2,1)гептена-5(IX) — бледно-желтая жидкость с т. кип. 161° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5800. Найдено: C 39,97; 39,92; H 2,02; 2,09; Cl 54,02; 54,19%. $C_{13}H_8Cl_6O$. Вычислено: C 39,72; H 2,05; Cl 54,14%.

Синтез β-нафтилового эфира дигидральдрина (VIII). Смесь 3,6 *г* (0,015 *М*) нафтоксибициклогептена (III) и 4,1 *г* (0,015 *М*) гексахлорциклопентадиена нагревалась в колбе с обратным холодильником при 120—135° в течение 5,5 час. От полученного продукта в вакууме были отогнаны непрореагировавшие исходные вещества (3,6 *г*). Остаток был обработан *p*-ксилолом для удаления образующейся смолы и перекристаллизован из смеси бензола и метилового спирта. Выделено 3,5 *г* (74,4% от теорет.) 1,4,5,8-диэндометилен-2-β-нафтокси-5,6,7,8,9,9-гексахлор-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталина (дигидральдрина) (VIII) с т. пл. 110—111°; т. кип. 198—200° ($4{,}6 \cdot 10^{-3}$ *мм*). Найдено: C 52,00; 52,14; H 3,11; 3,24; Cl 41,50; 41,25%; $C_{22}H_{16}Cl_6O$. Вычислено: C 51,89; H 3,17; Cl 41,78%.

Гидрирование 2-феноксибицикло(2,2,1)гептена-5 (ур. 3). 2 *г* феноксибициклогептена-5(1) в 20 *мл* метанола гидрировали в «утке» над окисью платины, приготовленной по Адамсу. При комнатной температуре поглотилось 235 *мл* водорода в течение 45 мин. (теорет. необходимо 240 *мл*). После удаления метанола гидрированный продукт подвергался вакуумной разгонке. Выделено 1,7 *г* (87,6% от теорет.) 2-феноксибицикло(2,2,1)гептана (XII) с т. кип. 98° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5350; d_4^{20}1,0482; найдено *MR* 55,94; $C_{13}H_{16}O3F$. Вычислено *MR* 55,88. Найдено: C 83,08; 83,04; H 8,52; 9,03%. $C_{13}H_{16}O$. Вычислено: C 82,88; H 8,57%.

Результаты опытов по гидрированию остальных эфиров показаны в табл. 1.

Таблица 1

Наименование исходного эфира	Растворитель	Выход гидрированного продукта в % от теорет.
2-β-Нафтоксибицикло-(2,2,1)гептен-5 (III)	Метанол+серный эфир	81,2 (XIV)
1,4,5,8-Диэндометилен-2-β-нафтокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин (VI)	Диоксан	80,0 (XVII)
1,4,5,8-Диэндометилен-2-фенокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин (IV)	Метанол+серный эфир	81,4 (XV)
2-*p*-трет. Бутилфеноксибицикло-(2,2,1)гептен-5 (II)	Диоксан	95 (XIII)
1,4,5,8-Диэндометилен-2-*p*-трет. бутилфенокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин (V)	»	92,3 (XVI)

Константы и анализ гидрированных аддуктов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Гидрированный эфир	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	Найдено в %		Вычислено в %	
			C	H	C	H
2-β-Нафтоксибицикло-(2,2,1)гептан (XIV)	166—167 (3)	1,6012	85,75; 85,66	7,58; 7,65	85,67	7,61
1,4,5,8-Диэндометилен-2-нафтоксидекалин (XVII)	215—216 (2)	Тверд.	86,67; 86,67	7,91; 8,02	86,78	7,95
1,4,5,8-Диэндометилен-2-феноксидекалин (XV)	183—184 (2)	1,5623	84,82; 84,64	8,78; 8,78	85,00	8,72
2-*p*-трет. Бутилфеноксибицикло-(2,2,1) гептан (XIII)	133—133,5 (2)	1,5265	83,24	10,00	83,54	9,90
1,4,5,8-Диэндометилен-2-*p*-трет. бутилфеноксидекалин (XVI)	217—218 (4)	Тверд.	84,76; 84,73	9,56; 9,57	85,07	9,76

Получение производных дигидротриазола на основе выделенных аддуктов. Смесь 0,7 г β-нафтилового эфира октагидронафталина (VI) и 2 г фенилазида оставлена при комнатной температуре. Через 2 дня наблюдалась кристаллизация. Смесь была оставлена еще на 5 дней, после чего осадок отделялся и перекристаллизовывался из этилацетата. Полученный дигидротриазол (XXII) имел т. пл. 213—214° с разложением. Найдено: C 79,88; 79,72; H 6,59; 6,52; N 9,78; 9,69%. $C_{28}H_{27}N_3O$. Вычислено: C 79,79; H 6,46; N 9,97%.

Аналогично получены производные дигидротриазола конденсацией фенилазида с аддуктами:

1) Из 2-феноксибицикло-(2,2,1)гептена-5 (I) — дигидротриазол (XVIII) с т. пл. 135—137,5° (с разложением). Найдено: N 13,89; 13,81%. Вычислено: N 13,76%.

2) Из 2-*p*-трет.бутилфеноксибицикло-(2,2,1)гептена-5 (II) — дигидротриазол (XIX) с т. пл. 165,5—167° (с разлож.). Найдено: N 11,85; 12,07%. Вычислено: N 11,62%.

3) Из 1,4,5,8-диэндометилен-2-фенокси-1,2,3,4,4a,5,8,8a-октагидронафталина (IV) — дигидротриазол (XX) с т. пл. 190,5—191,5° (с разложением). Найдено: N 11,48; 11,50%. Вычислено: N 11,31%.

4) Из 1,4,5,8-диэндометилен-2-*p*-трет.бутилфенокси-1,2,3,4,4a,5,8,8a-октагидронафталина (V) — дигидротриазол (XXI) с т. пл. 198—200° (с разложением). Найдено: N 9,73; 9,79%. Вычислено: N 9,83%.

ВЫВОДЫ

1. Проведен диеновый синтез винил-β-нафтилового и винил-*p*-третичнобутилфенилового эфиров с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном.

2. Получены с хорошим выходом ароматические эфиры бициклогептена, диэндометиленоктагидронафталина, гексахлорбициклогептена и дигидральдрина. Выделенные аддукты с циклопентадиеном были прогидрированы до соответствующих производных бициклогептана и диэндометилендекалина, и, кроме того, были получены их кристаллические производные с фенилазидом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Т. М. Ушакова, Докл. АН СССР 118, 520 (1958).
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Т. М. Ушакова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1245.
3. K. Alder, G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 485, 223 (1931).
4. А. Ф. Платэ и Т. А. Меерович, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1947, 219.
5. А. Ф. Платэ и И. Л. Сафонова, Докл. АН СССР 105, 989 (1955).
6. K. Alder, G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 485, 211 (1931).
7. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский и Г. В. Александрова, Докл. АН СССР 82, 409 (1952).
8. W. E. Parham, W. T. Hunter, R. Hanson, J. Lahr, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5646 (1952).
9. K. Alder, R. Hartmann, W. Roth, Liebigs Ann. Chem. 613, 6 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ, Н. И. ЕРШОВ, И. В. ГУСЕВА и Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 11 О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ В ИСХОДНОМ ГАЗЕ И МАТЕРИАЛА СТЕНОК РЕАКЦИОННОЙ ТРУБКИ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние температуры и времени контакта на протекание реакции полимеризации этилена на никелевых катализаторах [2]. Целью настоящей работы явилось исследование влияния примесей в исходном этилене, обработки контакта разными веществами и, наконец, материала реакционной трубки на ход этой же реакции. Порядок проведения опытов оставался прежним [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние примесей в исходном этилене и обработки контакта разными веществами на его активность. Вопросы о влиянии примесей в исходном этилене и обработки контакта разными веществами на его активность тесно связаны между собой. Уже из предыдущих опытов было видно, что активность катализатора полимеризации этилена быстро падает во времени. Одновременно с этим контакт покрывается углистыми отложениями. Ранее [1] было показано, что при пропускании этилена над контактом при температурах 100—150°, при которых реакция полимеризации этилена практически еще не идет, контакт все же отравляется и при более высокой температуре имеет меньшую активность, чем свежеприготовленный или регенерированный контакт при той же температуре. По-видимому, уже сам этилен или продукты его полимеризации могут претерпеть реакции разложения или уплотнения, в результате чего образуются вещества, блокирующие активные центры поверхности. Путем экстрагирования отработанного контакта органическими растворителями (ацетоном и бензолом) удается извлечь из контакта высокомолекулярные смолообразные продукты в количестве 5—8% от веса контакта. Однако после этого контакт не становится активнее. Только после выжигания углистого отложения в струе воздуха при 450° в течение 1—3 час. активность катализатора в значительной степени восстанавливается. Естественно было ожидать, что при наличии в исходном этилене примесей его гомологов, которые могут претерпевать разложение в условиях реакции более легко, чем сам этилен, отравление контакта может наступить еще быстрее, что должно вызвать уменьшение активности. Это предположение оправдалось в опытах с этиленом, к которому добавлялся пропилен, бутилен или бутан. Опыты длительностью 5-6 час. проводились при 275° и времени контакта 2,3 сек. Применялись образцы пропиточного нитратного NiO-контакта с носителем из мелкосферического алюмосиликата. Контакт регенерировался после каждого 6-часового опыта в струе воздуха при 450° в течение 2 час.

В табл. 1 приведены результаты опытов с этиленом, содержащим примесь 0,5—5,0% пропилена. Как видно из данных о работе контактов 336 и 314, примесь 0,5—3% пропилена не вызывает особого снижения активности и селективности (в отношении реакции димеризации)

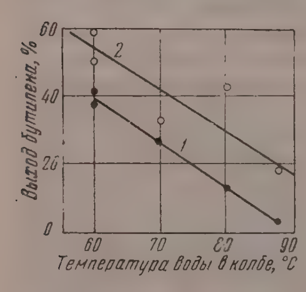
Таблица 1

Номер контакта	Номер опыта	Содержание пропилена в исходном этилене в %	Выход бутилена в %: от пропущенного этилена	Выход бутилена в %: от прореагировавшего этилена	Выход высших углеводородов в %: от пропущенного этилена	Выход высших углеводородов в %: от прореагировавшего этилена
336	1	0,0	20,8	79,0	5,4	20,7
336	2	0,5	22,6	77,0	4,2	18,6
336	3	0,0	22,6	79,6	5,8	20,4
314	1	0,0	14,2	74,2	1,6	8,1
314	2	3,0	19,3	87,2	2,9	13,8
314	3	0,0	19,3	79,0	4,0	16,0
335	1	0,0	31,3	62,5	10,0	20,3
335	2	5,0	20,0	67,0	9,3	33,0
335	3	5,0	13,7	56,2	3,6	15,9
335	4	0,0	16,6	82,0	3,7	18,0

Таблица 2

Номер контакта	Номер опыта	Содержание бутилена в исходном этилене в %	Выход бутилена в %: от пропущенного этилена	Выход бутилена в %: от прореагировавшего этилена	Выход высших углеводородов в %: от пропущенного этилена	Выход высших углеводородов в %: от прореагировавшего этилена
312	1	0,0	41,4	84,6	7,2	14,2
312	2	3,0	30,0	82,6	3,5	9,7
312	3	0,0	25,9	67,0	3,5	9,0
312	4	5,5	10,1	65,0	2,3	15,1
312	5	0,0	17,1	78,5	2,3	10,5
313	1	0,0	24,4	78,2	6,9	22,3
313	2	10,0	16,2	69,2	5,8	24,1
313	3	0,0	19,1	83,6	1,5	19,8
313	4	3,0	14,0	67,0	2,4	12,0

катализатора. Однако из данных о работе контакта 335 видно, что уже примесь 5% пропилена в этилене действует на контакт дезактивирующим образом, причем снижается и активность, а затем и селективность контакта. Это отравление имеет обратимый характер и при пропускании в дальнейшем чистого этилена активность и селективность восстанавливаются. Как видно из табл. 2, такое же действие оказывает примесь бутилена.



Фиг. 1. Влияние паров воды в исходном этилене на протекание реакции полимеризации этилена:

1 — выход бутилена в процентах от пропущенного этилена; 2 — то же в процентах от прореагировавшего этилена

Исследование влияния добавки к исходному этилену водорода, а также предварительной обработки контакта NiO-алюмосиликат водородом показало, что и то и другое сказывается отрицательно на активности контакта. Применявшийся для этого контакт 136, формиатный пропиточный, на таблетированном алюмосиликате, предварительно прогревался в токе водорода при 300° в течение 1 часа. При 300° и времени контакта 12 сек. с исходным этиленом, содержавшим 3—6% водорода, получался выход димера 37,0—23,0% от пропущенного и 46,5—50,8% от прореагировавшего этилена. С этиленом без водорода выходы соответственно составляли 41,0—23,6% и 58,8—43,5%. При содержании в исходном газе 30—40% водорода реакция полимеризации тормозилась.

Для исследования влияния паров воды на реакцию исходный этилен

Таблица 3

Номер контакта	Температура воды в колбе в °С	Номер опыта	Время контакта в секундах	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
				от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
77	—	1	12	41,0	58,8	26,7	34,8
77	—	2	12	38,8	50,5	14,8	21,3
139	70—75	1	7	26,7	33,0	15,9	19,6
139	70—75	2	10	5,4	36,0	2,1	14,0
144	80	1	5	13,9	44,0	5,1	16,2
144	80	2	5	0,0	0,0	0,0	0,0
140	90	1	11	2,5	19,0	2,0	15,4
140	90	2	10	3,3	20,0	1,5	9,2

пропускался через колбу с водой, нагретой до 70—90°. В опытах изучалась работа контактов 139, 140 и 144, которые были приготовлены в виде пропиточных формиатных катализаторов с носителем из таблетированного алюмосиликата. В табл. 3 и фиг. 1 даны результаты работы этих катализаторов при 300°, и для сравнения приведены данные о работе аналогичного катализатора (контакта 77), но с этиленом, не содержавшим воды. Как видно из этих данных, добавка к исходному этилену паров воды приводит к дезактивации контакта и потере каталитической стойкости.

Влияние материала реакционной трубки. До сих пор каталитическая полимеризация этилена на никелевых контактах нами проводилась в стеклянной реакционной трубке. Для изучения влияния материала реакционной трубки в настоящей работе были применены трубки из нержавеющей стали, латуни и для сравнения — из стекла диаметром 10 *мм* и из нержавеющей стали диаметром 18 *мм*. Опыты проводились при атмосферном давлении, температуре 275° и времени контакта 2—4 сек. Применялся пропиточный нитратный катализатор NiO-алюмосиликат [1], все образцы которого приготовлялись из одних и тех же реагентов, в одинаковых условиях и на одном и том же носителе, в качестве которого применялся мелкосферический алюмосиликат размером зерна 0,2 *мм*. Работа катализатора после 5-6 час. прерывалась на 12 час. Перед началом работы, а также после каждого перерыва катализатор обрабатывался током воздуха при 450° в течение 2 час. Результаты опытов приведены в табл. 4. В табл. 4 даны средние выходы бутилена и высших полимеров от пропущенного и прореагировавшего этилена за все время работы каждого образца катализатора. Из данных табл. 4 видно, как эти средние выходы зависят от длительности работы катализатора. Эта зависимость имеет различный характер при протекании процесса в трубках из разного материала. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в стеклянной трубке выход бутилена от пропущенного этилена не меняется с изменением длительности работы катализатора и равен 20%. Это означает, что в указанных условиях катализатор обладает хорошей регенерируемостью. То же наблюдается при работе с латунной трубкой, причем выход бутилена несколько больше и равен 23—25%. В стальных трубках начальная активность катализатора несколько больше, и выход бутилена на пропущенный этилен больше и равен 28—35%. Однако в этих трубках катализатор не столь хорошо регенерировался, как в стеклянной и латунной трубках, и в опытах длительностью 24 часа выход бутилена падает до 18—20%. Во всех трубках выход бутилена на прореагировавший этилен составлял 65—73%. Материал стенок не оказывает особого влияния на выход высших углеводородов, который составлял 5—11% на пропущенный и 18—24% на прореагировавший этилен.

Таблица 4

Порция катализатора	Материал трубки	Диаметр трубки в *мм*	Длительность работы катализатора в часах	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
				от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
1	Нержавеющая сталь	10	6	34,7	72,1	11,7	24,2
2	» »	10	12	26,0	71,9	6,6	22,8
3	» »	10	18	22,7	69,0	7,3	22,1
4	» »	10	24	17,8	64,7	5,3	19,6
5	» »	18	6	27,8	69,5	18,6	21,6
6	» »	18	12	24,0	74,0	11,2	22,1
7	» »	18	18	20,8	70,7	8,7	19,5
8	» »	18	24	19,7	71,0	7,9	19,7
9	Латунь	10	6	23,1	69,5	6,5	17,8
10	»	10	12	25,7	72,7	8,0	21,7
11	»	10	18	25,0	71,5	8,2	22,9
12	»	10	24	24,5	70,7	7,5	21,3
13	Стекло	10	6	20,5	71,2	6,0	20,0
14	»	10	18	20,4	71,0	5,6	18,8
15	»	10	24	20,9	65,5	6,1	18,5

В табл. 5 даны результаты, полученные в длительных опытах (до 105 час.) в трубке из нержавеющей стали диаметром 10 *мм*. В этих опытах средний выход бутилена за 20 час. работы катализатора составлял ~24%. При более длительной работе этот выход постепенно снижался и при длительности 105 час. упал до 16,6%. Выход бутилена на прореагировавший этилен оставался на уровне 68—70%. Выход высших углеводородов составлял 5—6% на пропущенный и 20—21% на прореагировавший этилен.

Таблица 5

Порция катализатора	Длительность работы в часах	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
		от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
16	20	23,7	68,3	6,6	20,0
17	40	19,6	69,0	5,0	20,8
18	60	19,1	68,4	5,8	21,4
19	80	18,2	68,5	6,3	21,1
20	95	17,5	70,5	5,0	20,9
21	105	16,6	70,5	4,7	21,0

ВЫВОДЫ

1. Добавка к этилену пропилена и бутилена (более 3%), а также водорода и паров воды резко снижает активность и селективность никелевых катализаторов в реакции полимеризации этилена.

2. При проведении реакции в латунной и стеклянной трубках контакт хорошо регенерируется, а в стальных трубках регенерируемость падает по мере протекания реакции. Материал реактора не влияет на селективность контакта.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1114.
2. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, ч. II, Изд. АН СССР, 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. С. НОВИКОВ, В. М. БЕЛИКОВ, В. Ф. ДЕМЬЯНЕНКО и Л. В. ЛАПШИНА

О ДЕЙСТВИИ ЧЕТЫРЕХОКИСИ АЗОТА НА β-НИТРОСТИРОЛ

Взаимодействие N_2O_4 с ненасыщенными соединениями изучали многие исследователи. Рассмотрение литературных данных показывает, что при наличии отрицательных заместителей у двойной связи способность ее к присоединению N_2O_4 понижена, и реакция в ряде случаев сопровождается побочными процессами, связанными с окислением, циклизацией и т. п. Например фенилацетилен и дифенилацетилен присоединяют одну молекулу N_2O_4 с образованием α, β-динитростирола [1] и динитростильбена [2] соответственно. Вторая молекула N_2O_4 к этим соединениям не присоединяется. В этом случае пассивирующее влияние на двойную связь оказывают две нитрогруппы. Интересно было выяснить, насколько сильное влияние окажет одна нитрогруппа в подобных соединениях.

С этой целью мы изучили взаимодействие β-нитростирола с N_2O_4. При проведении реакции в эфирном растворе поглощение N_2O_4 происходит очень медленно, что способствует протеканию окислительных процессов. При температуре 20—25° в качестве единственного продукта реакции была выделена *p*-нитробензойная кислота. Если проводить реакцию при температуре ниже 18°, то удается выделить с незначительным выходом *p*-нитрофенилнитроацетилен — вещество, полученное ранее Виландом [3] из N_2O_4 и коричного альдегида. Реакция, по-видимому, протекает по схеме

$$C_6H_5CH{=}CHNO_2 \xrightarrow{N_2O_4} C_6H_5CH{=}C(NO_2)_2 \longrightarrow O_2NC_6H_4CH{=}C(NO_2)_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{-HNO_2} O_2NC_6H_4C{\equiv}C{-}NO_2$$

Если применить в качестве растворителя при проведении реакции CCl_4, то нитрование в бензольное ядро не имеет места. Основным продуктом реакции в этом случае оказывается β,β-динитростирол. Кроме того, образуется, по-видимому, азотистокислый эфир 1-фенил-2,2-динитроэтилового спирта, так как при действии спирта на реакционную массу кроме β,β-динитростирола образуется этиловый эфир 1-фенил-2,2-динитроэтилового спирта. Этот эфир может быть также получен при действии спиртового раствора KOH на β,β-динитростирол. Проведенные реакции можно выразить схемой:

$$C_6H_5CH{=}CHNO_2 \xrightarrow{N_2O_4} [C_6H_5CH(NO_2)CH(NO_2)_2 + C_6H_5CH(ONO)CH(NO_2)_2]$$

$$[C_6H_5CH(NO_2)CH(NO_2)_2] \xrightarrow{-HNO_2} C_6H_5CH{=}C(NO_2)_2$$

$$[C_6H_5CH(ONO)CH(NO_2)_2] \xrightarrow{C_2H_5OH} C_6H_5CH(OC_2H_5)CH(NO_2)_2$$

$$C_6H_5CH{=}C(NO_2)_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{KOH + C_2H_5OH} C_6H_5CH(OC_2H_5)CH(NO_2)_2$$

Следовательно, наличие одной нитрогруппы у двойной связи не препятствует нормальной реакции присоединения N_2O_4, хотя и сильно замедляет ее. Получающиеся при реакции продукты мало стабильны. Надо отметить, что β,β-динитростирол также представляет собой весьма реакционноспособное соединение; при кипячении его с водой образуется бензальдегид, который был выделен и охарактеризован. При действии раствора KOH в водном диоксане происходит энергичная реакция, причем выпадает калиевая соль динитрометана. Упаривание маточного раствора дает кристаллы K-соли, из которой с хорошим выходом получается вещество с т. пл. 111,5—112,5°. Судя по анализу, этот продукт представляет собой смесь 1-фенил-2,2-динитроэтилового спирта и β,β-динитростирола.

Интересно отметить, что наличие второй нитрогруппы, даже в бензольном ядре нитростирола, делает его совершенно не способным к присоединению N_2O_4. После 12-суточного стояния раствора *p*,β-динитростирола с N_2O_4 в CCl_4 практически весь динитростирол остается неизмененным. Удается выделить только крайне незначительное количество вещества с т. пл. 89—90°, строение которого не установлено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

p-**Нитрофенилнитроацетилен.** В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором, термометром с шариком, погруженным в жидкость, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 27,5 *г* β-нитростирола, 100 *мл* абсолютного эфира и 82 *г* чистой N_2O_4. Смесь перемешивают в течение 2,5 суток при температуре не выше 18°. В течение этого времени добавляют по мере поглощения еще 80 *г* N_2O_4. Выпавший осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют метиловый спирт и охлаждают до —70°. Полученный осадок объединяют с осадком, полученным непосредственно из реакционной смеси, и перекристаллизовывают из спирта. Выход 0,75 *г*, т. пл. 139—139,5°. Литературные данные [3]: т. пл. 143°. Найдено: С 50,24; 50,32; Н 2,08; 2,23; N 14,51; 14,49%. $C_8H_4O_4N_2$. Вычислено: С 50,01; Н 2,10; N 14,58%. Молекулярный вес найден криоскопически в бензоле 183; вычислен 193,13.

ββ-**Динитростирол.** В колбе с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, к раствору 15 *г* β-нитростирола в 100 *мл* сухого CCl_4 прибавляют раствор 90 *г* N_2O_4 в 50 *мл* сухого CCl_4 и оставляют при комнатной температуре на 5 суток. Растворитель отгоняют в вакууме, причем остается 26 *г* желтоватого масла. К этому маслу добавляют 10 *мл* абсолютного этилового спирта и после охлаждения отфильтровывают ββ-динитростирол. После перекристаллизации из CCl_4 выход 7,5 *г* (39% от теорет.); т. пл. 95—96°. Найдено: С 49,02; 48,98; Н 3,27; 3,21; N 14,65; 14,52%. $C_8H_6O_4N_2$. Вычислено: С 49,47; Н 3,12; N 14,43%.

Этиловый эфир 1-фенил-2,2-динитроэтилового спирта. В одном из опытов по получению ββ-динитростирола фильтрат от него был упарен. Остаток после охлаждения закристаллизовался. Полученные кристаллы представляют собой этиловый эфир 1-фенил-2,2-динитроэтилового спирта, выход 2,5 *г* (из 5 *г* β-нитростирола), т. е. 31% от теорет.; т. пл. 29—31° (из CCl_4).

К раствору 7,8 *г* ββ-динитростирола в этиловом спирте прибавляют избыток 20%-ного раствора КОН и отфильтровывают 6,2 *г* калиевой соли; т. разл. 187—188° (из воды). Подкислением водного раствора этой соли серной кислотой получают 4,7 *г* этилового эфира 1-фенил-2,2-динитроэтилового спирта, который иногда выпадает в виде кристаллов с т. пл. 31—32° (из CCl_4), а иногда в виде масла, которое имеет т. кип. 115—117° (3 *мм*); n_D^{20} 1.5048; d_4^{20} 1,2152. Найдено: С 49,93; 49,91: Н 5,01 : 5,03; N 11,75; 12,09%. $C_{10}H_{12}O_5N_2$. Вычислено: С 50,00; Н 5,04; N 11,66%. Эквивалентный вес определен титрованием 0,1 *N* NaOH: найдено 240,18; вычислено 240,21.

Калиевая соль метилового эфира 1-фенил-2,2-динитроэтилового спирта. Получается аналогично при действии КОН в CH_3OH. Перекристаллизовывается из водного метанола. Эквивалентный вес определен титрованием 0,1 *N* HCl в присутствии метилоранжа, найдено 264,2; 262,4, вычислено для $C_9H_9O_5N_2K$ 264,3.

Попытка получения 1-фенил-2.2-динитроэтилового спирта. К раствору 2 *г* ββ-динитростирола в 20 *мл* 80%-ного диоксана постепенно при температуре 0—1° прибавляют раствор 0,6 *г* КОН в 8 *мл* 80%-ного диоксана. Через 3 часа осадок отфильтровывают, раствор немного упаривают и еще раз фильтруют, получают 0,4 *г* калиевой соли динитрометана; т. разл. 207—208° (из водного метанола). Найдено: С 8,33; 8,46; Н 0,73; 0,73; N 20,08; 20,17; К 27,47; 27,12%. CHO_4N_2K. Вычислено: С 8,33; Н 0,70; N 19,43; К 27,13%.

После испарения фильтрата от калиевой соли динитрометана получается разлагающаяся масса, из которой путем обработки 50%-ным CH_3OH получено 0,08 *г* соли желтого цвета. Подкислением водной суспензии этой соли 50%-ной CH_3COOH получено 0,07 *г* бесцветных кристаллов, которые после перекристаллизации из изооктана плавились при 111,5—112,5°. Найдено: С 47,26; 47,45; Н 3,42; 3,56; N 14,22; 14,56%. Этот продукт, повидимому, представляет собой смесь ββ-динитростирола с 1-фенил-2,2-динитроэтиловым спиртом, для которого вычислено: С 45,29; Н 3,80; N 13,21%, т. е. в процессе подкисления происходит частичная дегидратация.

ВЫВОДЫ

1. При действии N_2O_4 на β-нитростирол в различных условиях выделены ββ-динитростирол, этиловый эфир 1-фенил-2,2-динитроэтилового спирта и *p*-нитрофенилнитроацетилен.
2. Изучено присоединение спиртов и воды к ββ-динитростиролу.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
I.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Wieland, E. Blümich, Liebigs Ann. Chem. **424**, 103 (1921).
2. J. Schmidt, Ber. **34**, 619 (1901).
3. H. Wieland, Liebigs Ann. Chem. **328**, 216 (1903).

Ю. А. ТИТОВ и А. И. КУЗНЕЦОВА

ДИЕНОВЫЕ КОНДЕНСАЦИИ ИЗОПРЕНА С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ДИЕНОФИЛАМИ

При конденсации изопрена с несимметричными диенофилами возможно образование аддуктов пара- и мета-ориентации (I) и (II)

(I) ⟵ H_3C-изопрен + диенофил-X ⟶ (II)

Ранее нами [1] было исследовано соотношение структурных изомеров при конденсациях изопрена с акриловой кислотой и ее производными. В данной работе, с целью уточнения влияния заместителей в диенофиле на структурную направленность, мы изучили конденсации изопрена с тремя другими несимметричными диенофилами — метилвинилкетоном, стиролом и нитроэтиленом. Полученные при этом результаты, вместе с данными предыдущей работы, приведены в таблице.

Таблица

Структурная направленность при диеновых конденсациях изопрена

Заместитель в диенофиле	NO_2	C_6H_5	$COCH_3$	CN	CO_2CH_3	CO_2H	CHO
Отношение пара : мета	3,7 : 1	3,5 : 1	2,3 : 1	2,2 : 1	2,0 : 1	1,9 : 1	1,8 : 1

Как видно из этих результатов, на первом месте по направляющей способности стоит нитрогруппа, затем фенильная группа и слабее всего избирательно ориентируют различные производные акриловой кислоты, заместители в которых обладают близкой электронной природой. Однако установить какую-либо связь между электронными эффектами заместителей во всех изученных диенофилах и их влиянием на структурную направленность не удается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диеновые конденсации проводились нагреванием смеси диена и диенофила в стальных ампулах в присутствии 0,1—0,2% гидрохинона.

Конденсация изопрена с метилвинилкетоном. Смесь 15 *г* изопрена, 9 *г* метилвинилкетона и 50 *мл* бензола нагревалась при 200° в течение 5 час. Получено 14,3 *г* (81%) смеси аддуктов (I) и (II) ($X = COCH_3$) с т. кип. 99—102° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4710 [2]. Дегидрирование этой смеси аддуктов над 15%-ным Pd/C при 350—360° дало 12 *г* (86%) смеси метилацетофенонов, которая без перегонки окислялась раствором 31 *г* CrO_3 в уксусной кислоте. Полученная смесь фталевых кислот (10,5 *г*; 71%) разделялась через их бариевые соли [3], в результате чего было выделено 6,8 *г* терефталевой и 2,9 *г* изофталевой кислот (соотношение 2,3 : 1).

Конденсация изопрена со стиролом. Смесь 34 *г* изопрена и 52 *г* стирола нагревалась при 200° в течение 10 час. Получено 27 *г* (31%) смеси аддуктов (I) и (II) ($X = C_6H_5$) с т. кип. 120—122° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5356. Найдено: С 90,60; 90,43; Н 9,53; 9,53%. $C_{13}H_{16}$. Вычислено: С 90,64; Н 9,36%.

20 *г* этой смеси аддуктов дегидрировались над 20%-ным Pd/C при 350—360°, в результате чего получено 16,2 *г* (83%) частично закристаллизовавшейся смеси продуктов дегидрирования. Из 10 *г* этой смеси после окисления в автоклаве при 200° 100 *мл* 10%-ной HNO_3 было выделено 9,3 *г* (79%) смеси фенилбензойных кислот. Кристаллизация последней из ацетона и смеси гексана с эфиром дала 6,3 *г* *p*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 221—223° и 1,8 *г* *m*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 161—162°; обе кислоты не дали депрессии с заведомыми образцами. Соотношение пара- и мета-изомеров равно 3,5 : 1.

Конденсация изопрена с нитроэтиленом. Смесь 15 *г* изопрена, 10 *г* нитроэтилена и 50 *мл* бензола нагревалась при 150° в течение 10 час. Получено 9 *г* (47%) смеси аддуктов (I) и (II) ($X = NO_2$) с т. кип. 113—116° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4820. Найдено: С 32,91; 32,70; Н 4,11; 4,12; N 19,20; 19,26%. $C_7H_{11}O_2$. Вычислено: С 32,88; Н 4,11; N 19,18%.

7,5 *г* полученных аддуктов гидрировались в 50 *мм* спирта с 0,1 *г* Pt/PtO_2. При разгонке выделено 7 *г* (92%) продуктов гидрирования с т. кип. 105—107° (17 *мм*). При помощи реакции Нефа, проведенной по методике Вильдман и сотрудников [4], из продуктов гидрирования получено 4,7 *г* (85%) смеси метилциклогексанонов с т. кип. 162—168°.

Из 2,6 *г* этой смеси кетонов и 4,5 *г* 2,4-динитрофенилгидразина было получено 6,8 *г* (95%) смеси гидразонов, из которой кристаллизацией из метанола и его смеси с бензолом удалось выделить 4,5 *г* 2,4-динитрофенилгидразона 4-метилциклогексанона с т. пл. 136—137° и 1,2 *г* 2,4-динитрофенилгидразона 3-метилциклогексанона с т. пл. 151—152°. Оба изомера не дали депрессии с заведомыми образцами. Отношение пара- и мета-изомеров в смеси равно 3,7 : 1.

ВЫВОДЫ

Заместители в диенофилах типа $CH_2{=}CH{-}X$ по ориентирующей способности в реакциях диенового синтеза с изопреном располагаются в ряд: $NO_2 > C_6H_5 > COCH_3$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.XII.1959

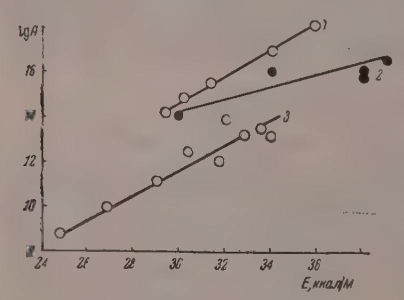
ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Ю. А. Титов и А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1412.
2. K. Alder, K. H. Decker, R. Lienau, Liebigs Ann. Chem. **570**, 224 (1950).
3. M. E. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1920 (1921).
4. W. C. Wildman, R. B. Wildman, J. B. Fine, J. Organ. Chem. **17**, 881 (1952).

Е. Т. ДЕНИСОВ

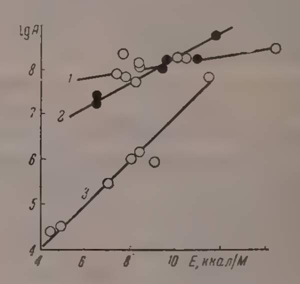
О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ПРЕДЭКСПОНЕНТОМ И ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ

В настоящей работе рассматривается зависимость между энергией активации E и предэкспонентом A входящих в состав констант скоростей реакций распада: $XY \rightarrow X\cdot + Y\cdot$ и радикального замещения $X\cdot + RH \rightarrow XH + R\cdot$. На фиг. 1 показано изменение $\lg A$ в зависимости от E для следующих реакций распада.



Фиг. 1. Зависимость между lg *A* и *E* для реакций распада:

1 — азо-соединений жирного ряда; *2* — перекисей; *3* — гидроперекисей



Фиг. 2. Зависимость между lg *A* и *E* для реакций радикального замещения:

1 — $CH_3\cdot + RH$; *2* — $C_3H_7\cdot + RH$; *3* — $RO_2\cdot + RH$

Распад жирных азосоединений: $R{-}N{=}N{-}R \rightarrow 2R\cdot + N_2$. Радикал R· представляет собой: $(C_2H_5)(CH_3)(CN)C\cdot$, $(CH_3CH_2CH_2CH_2)(CH_3)(CN)C\cdot$; $(CH_3)_2(CN)C\cdot$; $(COOHCH_2CH_2)(CH_3)(CN)C\cdot$; $(CH_3OCO)(CH_3)_2C\cdot$ [1] (они расположены в порядке увеличения E). Как видно из фиг. 1, для этой реакции хорошо выполняется линейная зависимость между E и $\lg A$: $\lg A = -3{,}4 + 0{,}6\ E$ (A — в $сек^{-1}$, E — в *ккал/М*).

Распад перекисей: $ROOR' \rightarrow RO + R'O$. На фиг. 1 приведены данные для перекиси бензоила, трет.бутилпербензоата, перекиси изопропилбензола и трет.бутила [2]. $\lg A$ также линейно растет с ростом E.

Для распада гидроперекисей $ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ [3, 4] линейная зависимость между $\lg A$ и E выполняется довольно хорошо: $\lg A = -5{,}2 + 0{,}56\ E$. Для реакций мономолекулярного распада симбатность в изменении A и E рассматривается в работе [5].

Линейная зависимость $\lg A$ от E ($\Delta \lg A = \beta \Delta E$, E в *ккал/М*) имеет место и в реакциях радикального замещения (как это видно из фиг. 2), на которой приведены данные для реакций: $CH_3 + RH \rightarrow CH_4 + R\cdot$ (RH — углеводород, газовая фаза [6] $\beta = 0{,}08$), $C_3H_7\cdot + RH \rightarrow C_3H_8 + R\cdot$ (RH — углеводород или альдегид, C_3H_7 — первичный

или вторичный пропильный радикал, газовая фаза [7] $\beta=0{,}27$), $RO_2^{\cdot}+RH \rightarrow ROOH+R^{\cdot}$ (RH — углеводород, в котором атакуется метиленовая группа, жидкая фаза, $\beta=0{,}5$) [4, 8].

В качестве примера ионных реакций можно привести реакцию: $ROOH+Fe^{+2} \rightarrow RO^{\cdot}+Fe^{+3}+OH^{-}$, для которой выполняется зависимость: $\Delta \lg A=0{,}26\ \Delta E$ (ROOH — перекись водорода, гидроперекись кумола и ее гомологи [2]). Приведенные примеры показывают, что пропорциональность между $\lg A$ и E широко распространена в разнообразных химических реакциях и ее изучение заслуживает серьезного внимания.

Связь между A и E можно использовать для нахождения абсолютных значений k по величинам E. Как известно, определение k радикальных реакций связано с постановкой сложного эксперимента, в то время как энергии активации могут быть установлены в сравнительно простых опытах. Зная зависимость A и E, легко установить A и, следовательно, k по величине E. В качестве примера рассмотрим реакцию $RO_2^{\cdot}+RH$, для которой хорошо выполняется зависимость: $\lg A=2{,}0+\frac{1}{2}E$.

Таблица

Углеводород	E в ккал/М	Найдено A	Вычислено A в л/М·сек
Тетралин	4,5	$2{,}7\cdot10^4$	$2\cdot10^4$
Этиллинолеат	5	$3{,}0\cdot10^4$	$3\cdot10^4$
Октен-1	7	$3{,}6\cdot10^5$	$3\cdot10^5$
1-Метилциклогексен	8	$1{,}1\cdot10^6$	$1\cdot10^6$
Циклогексен	8,5	$1{,}5\cdot10^6$	$2\cdot10^6$
Дигидромирцен	9	$1{,}0\cdot10^6$	$3\cdot10^6$
Этилбензол	11,4	$7{,}2\cdot10^7$	$5\cdot10^7$
1,3,5-Триметилциклогексен	7		$3\cdot10^5$
1,2-Диметилциклогексен	7,5		$6\cdot10^5$
4-Метилгептен-3	8,1		$1\cdot10^6$
Циклогексан	12		$1\cdot10^8$
н. Декан	13		$3\cdot10^8$

В таблице сопоставлены рассчитанные по этой формуле величины A с опытными данными, небольшое расхождение между ними дает уверенность в том, что величины A, найденные только путем расчета, близки к истинным.

Зависимость между A и E имеет прямое отношение к проблеме о связи реакционной способности молекул и радикалов с их строением. Относительная активность двух молекул (обозначим их индексами 1 и i) в однотипной реакции количественно выражается через отношение констант $\frac{k_i}{k_1}$ или $\lg\frac{k_i}{k_1}$

Если выполняется условие:

$$\lg A_i = B + \beta E_i \tag{1}$$

то

$$\lg\frac{k_i}{k_1} = \left(\beta - \frac{1000}{4{,}6\cdot T}\right)\Delta E. \tag{2}$$

При постоянной температуре $\beta - \frac{1000}{4{,}6\cdot T} = \text{const}$ и относительная активность определяется только разностью энергий активации ΔE. Как показал Семенов [9], для разнообразных реакций выполняется линейная зависимость между E и теплотой реакции q

$$E = A - \alpha\cdot q \tag{3}$$

Эмпирические зависимости (1) и (3) позволяют однозначно связать кинетическую величину — константу скорости реакции — с термодинамической величиной — теплотой реакции:

$$\lg k = B + \left(\beta - \frac{1000}{4{,}6\cdot T}\right)(A - \alpha q). \tag{4}$$

Соотношение (4) имеет практическое значение, позволяя по величине q оценить k, и принципиальное, указывая на существование однозначной связи между термодинамикой и кинетикой элементарных реакций.

Соотношение (2) позволяет сделать интересный вывод о температурной «инверсии» относительной реакционной способности для группы веществ в данной реакции. Допустим, что вещество с индексом i активнее вещества с индексом 1: $k_i>k_1$ или $\lg\frac{k_i}{k_1}>0$. Обычно $k_i>k_1$, если $E_i<E_1$, т. е. $\Delta E=E_i-E_1<0$. При достаточно малых T $\frac{1000}{4{,}6T}>\beta$ и $\lg\frac{k_i}{k_1} = \left(\beta - \frac{1000}{4{,}6\cdot T}\right)\Delta E>0$. С увеличением T наступает такой мо-

мент (при $T=T_и$), когда наступает равенство: $\beta=\frac{1000}{4,6\cdot T_и}$ (5) и $k_i=k_1$. При $T>T_и$ k_i делается меньше k_1, т. е. вещество i становится менее активным, нежели вещество 1, происходит инверсия относительной активности веществ i и 1 ($T_и$ — температура инверсии относительной активности). Для группы веществ ввиду приближенного характера соотношения (2) следует ожидать температурной области $T_и \pm \Delta T$, в которой все k_i приблизительно одинаковы. Используя формулу (5), получаем для распада жирных азосоединений $T_и \approx 90°$, для распада гидроперекисей $T_и \approx 125°$, для реакции $RO_2^{\cdot}+R_1R_2CH_2$ $T_и \approx 160°$. Если β мала, то температура инверсии относительной активности оказывается практически недостижимой. Вывод о температурной инверсии требует некоторого пересмотра современных представлений об относительной активности веществ в химических реакциях. Соотношение между энергиями активации само по себе еще не говорит о том, какое вещество более активно и насколько. Об активности различных молекул можно судить только тогда, когда кроме E известны температура и коэффициент β в соотношении (2) для реакций данного типа. Температурная инверсия относительной активности имеет значение для регулирования состава продуктов в многокомпонентных химических процессах, например в реакциях окисления углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Для реакций распада и радикального замещения выполняется линейная зависимость между логарифмом предэкспонента и энергией активации.
2. Это соотношение использовано для вычисления элементарных констант скоростей реакции типа $RO_2^{\cdot}+RH$.
3. Сделан вывод о температурной инверсии относительной активности веществ, для которых выполняется эта зависимость.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
12.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. F. M. Lewis, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc. 71, 747 (1949).
2. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides, N. Y., 1954.
3. J. R. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 77, 246 (1955).
4. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова и Н. М. Эмануэль, Успехи химии 26, 416 (1957).
5. P. Ruetschi, Z. Phys. Chem. 14, 277 (1958).
6. В. Н. Кондратьев, Кинетика газовых химических реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.
7. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Trans. Faraday Soc. 55, 572, 921 (1959).
8. В. Ф. Цепалов и В. Я. Шляпинтох, Докл. АН СССР 124, 883 (1959).
9. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.

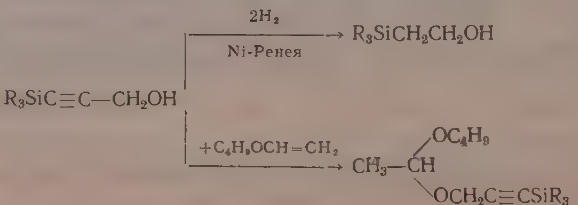
Н. В. КОМАРОВ и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

СИНТЕЗ ПЕРВИЧНЫХ γ-КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

В ранее опубликованных наших исследованиях [1—4] были описаны способы получения одно-, двух- и трехатомных γ-кремне- и германийсодержащих вторичных и третичных ацетиленовых спиртов. Продолжая исследования в этом направлении, в настоящей работе нами разработан способ получения первичных γ-кремнесодержащих спиртов. В основу синтеза первичных γ-кремнесодержащих спиртов положена реакция взаимодействия димагнийдибромпроизводного пропаргилового спирта с алкил(арил)хлорсиланом

$$R_3SiCl + BrMgC{\equiv}C{-}CH_2OMgBr \longrightarrow R_3SiC{\equiv}C{-}CH_2OH$$

(где R — алкил или арил). Строение полученных спиртов доказано гидрированием и реакцией ацетализации по схеме:



γ - Гидроксипропилтриметилсилан описан в литературе [5]. Константы спирта, полученного нами гидрированием 3-триметилсилилпропин-2-ола-1, полностью совпадают с литературными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 3-триметилсилилпропин-2-ола-1 $(CH_3)_3SiC\equiv C{-}CH_2OH$. В трехгорлую круглодонную колбу, емкостью 2 *л*, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, помещают 48,6 *г* (2 *г*-атома) магниевой стружки и 500 *мл* сухого серного эфира. Затем при перемешивании и охлаждении прибавляют по каплям 218 *г* (2 *М*) бромистого этила. К образовавшемуся реактиву Гриньяра при перемешивании и охлаждении приливают по каплям 56 *г* (1 *М*) пропаргилового спирта. При этом происходит выделение газа и образование белого творожистого осадка. Реакционную смесь перемешивают 2 часа при охлаждении и 3 часа при нагревании на водяной бане. После этого вносят в колбу 2 *г* полухлористой меди и при охлаждении и перемешивании постепенно приливают 108,5 *г* (1 *М*) триметилхлорсилана. Образовавшуюся смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре и 8 час. при нагревании на водяной бане. По окончании синтеза реакционную массу обрабатывают при охлаждении и перемешивании 150 *мл* сырого серного эфира, а затем 5%-ным водным раствором соляной кислоты до полного растворения осадка. Эфирный слой отделяют от водного; последний экстрагируют эфиром. Эфирный слой и эфирные вытяжки объединяют, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушат над хлористым кальцием. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме.

Получены фракции: фр. I с т. кип. 30—61° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4465; 6 *г*; фр. II с т. кип. 61—62° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4523; 54,8 *г*.

При повторной перегонке последней фракции выделено 51,5 *г* (40,2%) вещества с т. кип. 61° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4523; d_4^{20} 0,8806. Найдено: *MR* 39,31. $C_6H_{12}SiO$. Вычислено: *MR* 39, 48. Найдено: Si 21,39; 21,52%. Вычислено: Si 219%.

Аналогичным образом синтезированы 3-триэтилсилилпропин-2-ол-1 и 3-диметилфенилсилилпропин-2-ол-1, физико-химические константы которых приведены в таблице.

Синтез 3-триметилсилилпропин-2-бутилацеталя $CH_3{-}CH(OC_4H_9)(OCH_2C\equiv CSi(CH_3)_3)$.

В трехгорлую круглодонную колбу

Таблица

Физико-химические константы полученных кремнеорганических соединений

Формула	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Si в % найдено	Si в % вычислено	Выход в %
$(CH_3)_3SiC\equiv C{-}CH_2OH$	61 (2)	1,4523	0,8806	39,31	39,48	21,39; 21,52	21,9	40,2
$(C_2H_5)_3SiC\equiv C{-}CH_2OH$	109—110 (6)	1,4670	0,8932	52,92	53,37	16,12; 16,30	16,49	44,7
$(CH_3)_2C_6H_5SiC\equiv C{-}CH_2OH$	131—132 (2)	1,5335	0,9996	59,13	59,15	14,51; 14,62	14,76	67,8
$CH_3{-}CH(OC_4H_9)(OCH_2C\equiv CSi(CH_3)_3)$	95 (5)	1,4378	0,8683	69,02	69,25	11,95; 11,87	12,29	71,0
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OH$*	61—62 (10)	1,4295	0,8406	40,61	41,09	—	—	90,0

*Описан в литературе.

емкостью 25 *мл*, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают 5 *г* (0,05 *М*) винилбутилового эфира и 6,4 *г* (0,05 *М*) 3-триметилсилилпропин-2-ола-1. Затем при перемешивании прибавляют 1 каплю концентрированной соляной кислоты. Происходит разогревание смеси до 79°. Для завершения реакции смесь нагревают еще 2 часа при 100° и оставляют на ночь. Затем реакционную массу нейтрализуют прокаленным поташом, фильтруют и перегоняют в вакууме. Получены фракции: фр. I с т. кип. 75—94° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4308; 1,9 *г*; фр. II с т. кип. 94—95° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4378; 8,8 *г*.

При повторной перегонке фракции II выделено 8,1 *г* (71%) вещества с т. кип. 95° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4378; d_4^{20} 0,8683. Найдено *MR* 69,02. $C_{12}H_{24}SiO_2$. Вычислено *MR* 69,25. Найдено: Si 11,95; 11,87%. $C_{12}H_{24}SiO_2$. Вычислено: Si 12,29%.

Синтез 3-триметилсилилпропанола-1 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OH$. Гидрирование проводилось в автоклаве в среде этанола над скелетным никелевым катализатором. Для гидрирования взято 12,8 *г* (0,1 *М*) 3-триметилсилилпропин-2-ола-1 и ~ 1 *г* Ni-Ренея в 50 *мл* этилового спирта. После обычной обработки выделено 11,6 *г* (90%) вещества с т. кип. 61—62° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,8406. Литературные данные [5]; т. кип. 62—63° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4238; d_4^{20} 0,8408.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция взаимодействия триалкил(арил)хлорсиланов с димагнийпроизводным пропаргилового спирта. Разработан способ получения первичных γ-кремнесодержащих ацетиленовых спиртов.
2. Впервые получены: 3-триметилсилилпропин-2-ол-1, 3-диметилфенилсилилпропин-2-ол-1, 3-триэтилсилилпропин-2-ол-1 и 3-триметилсилилпропин-2-бутилацеталь.

Иркутский институт органической химии
Восточно-Сибирский филиал
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
15.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, Докл. АН СССР **109**, 344 (1956).
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1271.
3. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров и Л. А. Каютенко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1139.
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Н. В. Комаров и И. А. Асланов, Авт. свид. 117493, 1958.
5. М. Ф. Шостаковский и И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 795.

С. С. НОВИКОВ, З. Я. ЛАПШИНА, В. А. РУДЕНКО
и Л. С. СЕМЕНЕНОК

ПОВЕДЕНИЕ АМИНОТЕТРАЗОЛОВ В РЕАКЦИИ МАННИХА

В целях изучения поведения различных гетероциклических аминов в реакции Манниха нами были получены некоторые ранее известные амины ряда тетразола. Нам представлялось интересным выяснить возможность участия аминов этого ряда в реакциях конденсации с формальдегидом и нитроформом или же непосредственно с β,β,β-тринитроэтиловым спиртом и уточнить условия этой реакции.

Для конденсации применялись: 5-аминотетразол [1], 1-метил- и 2-метил-5-аминотетразолы [2], а также 1-этил- и 2-этил-5-аминотетразолы [2], получение которых нами было осуществлено по описанным в литературе методикам. В результате работы установлено, что 5-аминотетразол не вступает в реакцию конденсации, в то время как 1- и 2-алкил-5-аминотетразолы вступают в эту реакцию легко и дают с примерно одинаково хорошим выходом 1- и 2-алкил-5-тринитроэтиламинотетразолы. Такое различие в поведении 5-аминотетразола, с одной стороны, и 1- и 2-алкил-5-аминотетразолов, с другой, следует, очевидно, объяснить проявлением основных свойств аминогруппы 5-аминотетразола при замещении алкильными радикалами атома водорода NH-группы кольца, который обладает свойствами водорода кислоты, образуя соли с основаниями

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Метил-5-тринитроэтиламинотетразол. К 9 *г* нитроформа (0,06 *M*) при размешивании и охлаждении приливают 5,4 *мл* 30%-ного водного раствора формальдегида, поддерживая температуру смеси не выше 35°, и выдерживают смесь 1 час при 20°. Затем смесь разбавляют 25 *мл* воды и прибавляют 4 *г* 1-метил-5-аминотетразола (0,04 *M*). Реакционную смесь при перемешивании нагревают до 50—55° и выдерживают при этой температуре 1 час; при этом сначала нерастворившийся 1-метил-5-аминотетразол полностью растворяется и раствор становится прозрачным, а через несколько минут мутнеет. Смесь охлаждают до комнатной температуры, образовавшийся слегка желтоватый продукт отфильтровывают, промывают холодной водой от избытка нитроформа и формальдегида до появления бесцветного фильтрата и сушат на воздухе. Выход 1-метил-5-тринитроэтиламинотетразола 7,52 *г* (70,9%); т. пл. 137—138° (из дихлорэтана). Найдено: С 18,39; 18,24; Н 2,40; 2,29; N 43,65; 43,74%. $C_4H_6N_8O_6$. Вычислено: С 18,34; Н 2,31; N 42,77%.

1-Метил-5-тринитроэтиламинотетразол хорошо растворяется в спирте, ацетоне. Не растворяется в холодной воде, эфире. При нагревании с азотной кислотой (уд. вес 1,35) до полного растворения (~70—80°) образуется азотнокислая соль 1-метил-5-тринитроэтиламинотетразола, т. пл. 104—105°, белые блестящие кристаллы. Соль не устойчива по отношению к воде. При промывании соли водой до нейтральной реакции по лакмусу отмывается азотная кислота и остается 1-метил-5-тринитроэтиламинотетразол, т. пл. 137°.

2-Метил-5-тринитроэтиламинотетразол. К 3,81 *г* нитроформа (0,025 *M*) при перемешивании и охлаждении приливают 2,3 *мл* 30%-ного водного раствора формалина, поддерживая температуру смеси при 20—35°, и выдерживают смесь 30 мин. при 20°. Затем смесь разбавляют 25 *мл* воды и прибавляют к ней 2 *г* 2-метил-5-аминотетразола (0,02 *M*) при комнатной температуре. Через несколько минут начинает выпадать осадок. Реакционную смесь нагревают до 30—35°, выдерживают при этой температуре 1 час и затем охлаждают до 0—2° в течение 1 часа. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой для удаления избытка нитроформа и формальдегида и сушат на воздухе. Выход 2-метил-5-тринитроэтиламинотетразола 4,65 *г* (~90%), т. пл. 125° (из $CHCl_3$ или осаждением водой из азотной кислоты). Найдено С 18,45; 18,51; Н 2,30; 2,07; N 43,39; 43,19%. $C_4H_6N_8O_6$. Вычислено: С 18,34; Н 2,31; N 42,77%.

К раствору 4,58 *г* тринитроэтилового спирта (0,025 *M*) в 25 *мл* воды, нагретому до 35—40°, прибавляют 2 *г* 2-метил-5-аминотетразола (0,02 *M*). Реакционную смесь нагревают до 50°, и медленно охлаждают до комнатной температуры, затем до 5°. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 2-метил-5-тринитроэтиламинотетразола 5,28 *г* (100%), т. пл. 125°. 2-Метил-5-тринитроэтиламинотетразол не растворяется в холодной воде, растворяется в ацетоне.

1-Этил-5-тринитроэтиламинотетразол. К 3,2 *г* нитроформа (0,021 *M*) при перемешивании и охлаждении ледяной водой приливают 2 *мл* 30%-ного водного раствора формальдегида, поддерживая температуру смеси при 20—35°, и выдерживают смесь 1 час при 20°. Разбавляют смесь 25 *мл* воды и прибавляют 2 *г* 1-этил-5-аминотетразола (0,0177 *M*) при 20°. Нагревают смесь до 60° и выдерживают при этой температуре 1 час. После охлаждения до 10° отфильтровывают образовавшийся кристаллический продукт, промывают водой и сушат на воздухе. Получено 2,47 *г* 1-этил-5-тринитроэтиламинотетразола; выход 50,6%; т. пл. 134—135° (из дихлорэтана). Найдено: С 21,88; 22,00; Н 3,34; 3,23; N 40,87; 41,04%. $C_5H_8N_8O_6$. Вычислено: С 21,76; Н 2,92; N 40,60%. 1-Этил-5-тринитроэтиламинотетразол плохо растворим в холодной воде, спирте, дихлорэтане, хорошо растворяется в ацетоне.

2-Этил-5-тринитроэтиламинотетразол. К 3,4 *г* нитроформа при 20—35° приливают 2,1 *мл* 30%-ного водного раствора формальдегида и выдерживают смесь 1 час. Смесь разбавляют 25 *мл* воды и при 30° прибавляют 2 *г* 2-этил-5-аминотетразола. Нагревают смесь в течение 1 часа при 35—40°. После охлаждения до 10° образовавшееся масло отмывают холодной водой от избытка нитроформа и формальдегида, причем оно закристаллизовывается. Кристаллы растворяют в 50 *мл* азотной кислоты и выливают в 10-кратное количество холодной воды. Выпавший белый осадок отфильтровывают, хорошо промывают водой и сушат на воздухе. Получено 2,5 г 2-этил-5-тринитроэтиламинотетразола; выход 51,23%; т. пл. 99—100° (из CCl_4).

4 *г* тринитроэтилового спирта разбавляют 25 *мл* воды и смешивают с 2 *г* 2-этил-5-аминотетразола (избыток тринитроэтилового спирта — 25%). Смесь нагревают при 35—40° 1 час, охлаждают до 10°. Выделившееся масло отмывают холодной водой от избытка тринитроэтилового спирта, причем оно закристаллизовывается. Кристаллы растворяют в 50 *мл* азотной кислоты (уд. вес 1,35) и выливают в 10-кратное количество воды. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат на воздухе. Получают 2,07 *г* 2-этил-5-тринитроэтиламинотетразола; выход 42,4%; т. пл. 99—100° (из CCl_4). 2-Этил-5-тринитроэтиламинотетразол хорошо растворяется в ацетоне, плохо растворим на холоду в CCl_4, хорошо при нагревании, не растворяется в воде, дихлорэтане. Найдено: С 21,80; 21,92; Н 3,34; 3,23; N 40,58; 40,72%. $C_5H_8N_8O_6$. Вычислено: С 21,76; Н 2,92; N 40,60%.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано поведение 5-аминотетразола и 1- и 2-алкил-5-аминотетразолов в реакции Манниха с формальдегидом и нитроформом.
2. 5-Аминотетразол не вступает в реакцию Манниха, а 1- и 2-алкил-5-аминотетразолы легко дают 1- и 2-алкил-5-тринитроэтиламинотетразолы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Michina, R. M. Herbst, J. Organ. Chem. **15**, 1082 (1950).
2. R. A. Henry, W. G. Finnegan, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 923 (1954).

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и Л. Д. ТАРАСОВА

ДЕЙСТВИЕ БРОМА И ТРЕТ БУТИЛХЛОРИДА НА МЕТИЛ-2-ФУРИЛКЕТОН В ПРИСУТСТВИИ ИЗБЫТКА ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Одним из нас и Волькенштейном [1] было показано, что способ Пирсона — Попа [2] блокирования хлористым алюминием боковой цепи ароматических кетонов позволяет изменить процесс бромирования 2-ацетотиенона таким образом, что происходит замещение в кольце с образованием, главным образом 4-бром-2-ацетотиенона. Представляло интерес выяснить, как в подобных условиях будет реагировать метил-2-фурилкетон (МФК), который без участия катализатора [3] или в присутствии незначительного количества его бромируется в боковую цепь. Известно [4—7], что при галоидировании производных фурана с электроотрицательным заместителем в положении «2» преобладающая роль принадлежит α-ориентирующему влиянию кольцевого кислорода, которое, по-видимому, сильнее эффекта гетероатома в тиофене. Укажем, например, что при бромировании фурфурола получен лишь 5-бромфурфурол [4], тогда как 2-тиофенальдегид образует смесь 4- и 5-изомеров [8], хотя и с преобладанием последнего. Тем не менее, вопрос о направлении реакции при бромировании МФК, по Пирсону (см. выше) заранее трудно было решить.

Было целесообразно также выяснить, как будет взаимодействовать МФК с галоидным алкилом в условиях, когда этот кетон присутствует в виде комплекса с хлористым алюминием. Следует в этой связи указать, что при алкилировании, по Фриделю — Крафтсу, фурфурола хлористым изопропилом образуется 4-изопропилфурфурол [9], в то время как трет.бутил вступает в пятое положение ядра, образуя 5-трет.бутилфурфурол [10].

Полученные нами результаты сводятся к следующему: действием брома на МФК при комнатной температуре в присутствии трех молей хлористого алюминия без растворителя атакуется фурановое кольцо, однако в отличие от того, что имеет место в случае 2-ацетотиенона, реакцию с МФК не удается задержать на стадии образования монобромпроизводного. Лишь при понижении температуры и меньшей продолжительности опыта можно выделить немного монобромпроизводного — 5-бром-метил-2-фурилкетона, наряду с 4,5-дибром-метил-2-фурилкетоном (I), составляющим основную массу продукта реакции брома с МФК при комнатной температуре. Выход последнего повышается с 34 до 62%, если молярное соотношение брома и МФК составляет 2 : 1.

Строение (I) доказано окислением в известную 4,5-дибром-2-фуранкарбоновую кислоту (II), идентичную с (II), полученной непосредственным бромированием 2-фуранкарбоновой кислоты [7]:

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}{-}\text{COCH}_3 \xrightarrow{Br_2} \underset{(I)}{4,5\text{-}Br_2\text{C}_4\text{HO}{-}\text{COCH}_3} \longrightarrow \underset{(II)}{4,5\text{-}Br_2\text{C}_4\text{HO}{-}\text{COOH}} \xleftarrow{Br_2} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}{-}\text{COOH}$$

Из трех методов окисления (I), а именно при помощи $K_3Fe(CN)_6$ [11], $KMnO_4$ [3] или NaOCl [12], лучшим оказался последний метод; выход кислоты здесь составил 84%.

Действием трет.бутилхлорида на МФК в присутствии избытка хлористого алюминия нами был получен трет.бутилметил-2-фурилкетон (III). Он оказался идентичным по температурам плавления семикарбазона и 2,4-динитрофенилгидразона с продуктом, полученным нами ацетилированием трет.бутилфурана (IV), который, в свою очередь, был синтезирован, по Гилману [13], трет. бутилированием метилового эфира 2-фуран-

карбоновой кислоты (V), омылением (VI) и декарбоксилированием образовавшейся 5-трет.бутил-2-фуранкарбоновой кислоты (VII). Если принять, как считает Гилман, что указанный путь ведет к (IV), то нашему кетону, образующемуся при действии трет.бутилхлорида на МФК, следует приписать строение (III). Этот кетон при окислении NaOCl [12] дает описанную указанным исследователем (VII)

C_4H_9Cl ⟶ C_4H_9–(фурил)–$C(=O)CH_3$ (III) ⟵ $(CH_3CO)_2O$ — C_4H_9–(фуран) (IV) ⟵ C_4H_9–(фуран)–COOH (VII) ⟵

⟵ C_4H_9–(фуран)–$COOCH_3$ (VI) ⟵ (фуран)–$COOCH_3$ (V)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромирование МФК. К 89,7 *г* $AlCl_3$ за 1,5 часа прилито при 0—10° 24,7 *г* МФК, а затем к комплексу при 20—25° в течение 2 час. прибавлено по каплям 27,7 *мл* сухого брома, оставлено на 14 час. при 24—25° и перенесено в смесь льда и 10 *мл* HCl. Выделившееся масло извлечено эфиром, экстракт промыт растворами соды и гипосульфита, водой, высушен над $MgSO_4$ и перегнан в вакууме. После двукратной перегонки получено 37,3 *г* (I) (выход 62%) с т. кип. 98—110° (4 *мм*) и т. пл. 54,5—55,5° (из петролейного эфира). Найдено: С 27,06; 26,96; Н 1,73; 1,67; Br 58,75; 59,01%. $C_6H_4Br_2O_2$. Вычислено: С 26,90; Н 1,51; Br 59,66%; Оксим имеет т. пл. 148—149° (с разложением из спирта). Найдено: N 5,54; 5,30%. $C_6H_5Br_2NO_2$. Вычислено: N 5,21%. Также выделены два бромида в количестве 1,5 *г* и 0,75 *г*, первый из которых далее не исследовался, а для второго с т. пл. 92—92,3° (из спирта) определен элементарный состав: $C_6H_3Br_3O_2$.

4,5-Дибром-2-фуранкарбоновая кислота (II). Из 10,5 *г* (I) окислением [12] получено 8,9 *г* (II) с т. пл. 168—168,5° (из воды); выход 84,2%. Литературные данные [14]: т. пл. 168—168,5°. Найдено: С 22,21; 22,54; Н 0,64; 0,74; Br 59,14; 59,33%. $C_5H_2Br_2O_3$. Вычислено: С 22,25; Н 0,75; Br 59,22%.

Бромирование МФК при низкой температуре. К 74,5 *г* $AlCl_3$ при 0—5° в течение часа прибавлено 20,5 *г* МФК и затем при —5—6° в течение 1,5 час.— 10,5 *мл* брома. После 40-минутного перемешивания при 21° смесь обработана так же, как в первом опыте. После двукратной перегонки в вакууме получено 1,45 *г* (выход 4%) 5-бромметил-2-фурилкетона с т. кип. 73—75° (4 *мм*); т. пл. 94—95° (из петролейного эфира). Найдено: С 38,26; 38,42; Н 2,70; 2,77%. $C_6H_5BrO_2$. Вычислено: С 38,12; Н 2,67%. Оксим имеет т. пл. 78—79° (из водного спирта). Литературные данные [15]: кетон имеет т. пл. 94—95°; оксим — т. пл. 79,5°. Также получено 7,2 *г* (выход 14%) (I) с т. кип. 98—110° (4 *мм*), т. пл. 54—55°.

5-трет.Бутилметил-2-фурилкетон (III). К 19,5 *г* $AlCl_3$ при 5° добавлено за 40 мин. 5,4 *г* МФК и затем по каплям при 10—15° 4,5 *г* t=C_4H_9Cl; смесь оставлена на 21 час при 25°, нагрета 2 часа при 30—40° и обработана, как описано выше. В результате двукратной перегонки получено 3,9 *г* (выход 48%) (III) с т. кип. 78,5° (4 *мм*) т. кип. 125—126° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4920; Найдено: С 71,71; 71,85; Н 8,55; 8,47%. $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено: С 72,26; Н 8,49%. Семикарбазон имеет т. пл. 200—201° (с разложением, из спирта, в запаянном капилляре). Найдено: N 18,43; 18,67%. $C_{11}H_{17}N_3O_2$. Вычислено: N 18,82%. 2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 219° (из этилацетата-спирта). Найдено: N 15,96; 16,15%. $C_{16}H_{20}N_4O_5$. Вычислено: N 16,08%. Кроме того, получено 0,3 *г* вещества, которое не исследовалось.

5-трет.Бутил-2-фуранкарбоновая кислота (VII). Окислением [12] 1,2 *г* (III) получено 0,7 *г* (выход 54%) (VII) с т. пл. 104—105° (из водного спирта). При плавлении не дала депрессии с (VII), полученной омылением (VI). Литературные данные [13]: т. пл. 104—105°.

Ацетилирование-5-трет.бутилфурана. Из 4,8 *г* (IV) и 8,2 *г* уксусного ангидрида в присутствии 3,2 *г* $ZnCl_2$ [16] получено 3,9 *г* (выход ~61%) (III), т. кип. 125—126° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4921. Семикарбазон (т. пл. 200—201°) и 2,4-динитрофенилгидразон (т. пл. 219—220°) при плавлении не дали депрессии с таковыми; описанными выше.

ВЫВОДЫ

В присутствии трех молей хлористого алюминия, без растворителя, метил-2-фурилкетон бромируется в ядро.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и Ю. Б. Волькенштейн, Докл. АН СССР 128, 536 (1959).
2. D. F. Pearson, H. W. Pope и др., J. Organ. Chem. 23, 1412 (1958).
3. E. V. Broun, Yowa State Coll. J. Sci 11, 221 (1936—1937).
4. H. Gilman, G. F. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 52, 1170 (1930).
5. W. Y. Chut, G. F. Wright, J. Organ. Chem. 10, 541 (1945).
6. A. F. Shepard, N. R. Winslou, J. R. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2083. (1930).
7. H. B. Hill, C. R. Sanger, Liebigs Ann. Chem. 232, 67 (1885).
8. S. Gronowitz, Arkiv för Kemi 8, 87 (1955).
9. H. Gilman, N. O. Galloway, R. R. Burtner, J. Amer. Chem. Soc. 57, 906 (1935).
10. H. Gilman, R. R. Burtner, J. Amer. Chem. Soc. 57, 909 (1935).
11. E. V. Broun, Yowa State Coll. J. Sci 11, 227 (1936—1937).
12. H. D. Hartough, L. G. Jonley, J. Amer. Chem. Soc. 69, 3096 (1947).
13. H. Gilman, N. O. Galloway, J. Amer. Chem. Soc. 55, 4197 (1933).
14. H. Gilman, A. M. Janney, C. W. Breidly, Yowa State Coll. J. Sci. 7, 429 (1933).
15. H. Gilman, A. P. Heulett, G. F. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 53, 4192 (1931).
16. С. А. Гиллер и М. Я. Берклаза, Изв. АН ЛатвССР, № 4, 53 (1956).

А. И. ГОРБАНЕВ, Ю. М. КЕССЛЕР, В. В. КРЫЛОВ, Э. С. СЕВАСТЬЯНОВ и Ю. М. ПОВАРОВ

О «СВЯЗЫВАНИИ» ВОДЫ ИОНАМИ

На примере коэффициентов активности ранее было показано [1], что учета «связывания» воды ионами недостаточно для объяснения расхождений теории Дебая — Гюккеля [2] с опытом. В настоящем сообщении рассматривается случай теплот разбавления.

Из уравнения Глюкауфа для коэффициента активности [3] можно получить выражение для относительного парциального молального теплосодержания $\overline{L}_2$ электролита, имеющее вид

$$\overline{L}_2 = (\overline{L}_2)_D - RT^2 \left\{ \left[0{,}018m \frac{(r+h-\nu)(2+0{,}018\,mr)}{(1+0{,}018\,mr)^2} - \frac{3\nu S_V \sqrt{c}}{2V_w^0 (r+h)^2} \right] \frac{\partial r}{\partial T} + \right.$$
$$+ \left[\frac{0{,}018\,m(r+h)}{(1+0{,}018\,mr)(1-0{,}018\,mh)} + \ln \frac{1+0{,}018\,mr}{1-0{,}018\,mh} - \frac{3\nu S_V \sqrt{c}}{2V_w^0 (r+h)^2} \right] \frac{\partial h}{\partial T} -$$
$$\left. - \frac{3(r+h-\nu)(S_E - \alpha_0 S_V)\sqrt{c}}{2V_w^0 (r+h)} \right\}, \qquad (1)$$

где $(\overline{L}_2)_D$ — соответствующая величина по теории [2]; m — моляльность; $r = \varphi_V / V_w^0$, φ_V — кажущийся молярный объем электролита; V_w^0 — молярный объем воды; h — эффективное число „связанных" молекул воды, определенное по [1]; ν — число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита; S_V — коэффициент уравнения $\varphi_V = \varphi_V^0 + S_V \sqrt{c}$ [4]; c — объемная концентрация. При выводе уравнения (1) коэффициенты термического расширения раствора и чистой воды приняты приближенно равными $\alpha \approx \alpha_0$. Для $\partial h / \partial T$ имеем

$$\frac{\partial h}{\partial T} = \sum_i \left\{ \frac{b_i \exp(\Delta E_i/RT) - 1}{b_i \exp(\Delta E_i/RT) + 1} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial T} - \frac{2 n_i b_i \exp(\Delta E_i/RT)}{RT^2} \cdot \right.$$
$$\left. \cdot \frac{\Delta E_i + T(\partial \Delta E_i / \partial T)}{[b_i \exp(\Delta E_i/RT) + 1]^2} \right\}, \qquad (2)$$

где $b_i = \tau_i^0 / \tau^\circ$. Значения $\partial n_i / \partial T$ можно оценить по приближенному уравнению [5]

$$\frac{\partial n_i}{\partial T} = n_i \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} - \frac{\Delta E_i}{RT^2} \right). \qquad (3)$$

Оценка $\partial h/\partial T$ по опытным данным из уравнения (1) приводит к значениям — $1,25\cdot10^{-2}$ и — $1,36\cdot10^{-3}$ для NaCl и KCl при 25°. Приближенный расчет, полагая $\partial\Delta E_i/\partial T\approx 0$, дает соответствующие значения равными — $2,2\cdot10^{-3}$ и $5,0\cdot10^{-4}$. Расхождение между опытными и расчетными значениями $\partial h/\partial T$ существенно больше, чем между аналогичными значениями h, найденное ранее [1]. Этого следовало ожидать, принимая во внимание, что расчет теплот разбавления более чувствителен к несовершенству теории, чем расчет коэффициентов активности [4]. Таким образом, недостаточность введения одной лишь поправки на «связывание» воды ионами становится несомненной.

Уравнения (1) и (2) в принципе позволяют оценивать значения $\partial\Delta E_i/\partial T$ из опытных данных по теплотам разбавления. При этом уравнение (3) следует записать в более общем виде

$$\frac{\partial n_i}{\partial T}=n_i\left(\frac{1}{n}\cdot\frac{\partial n}{\partial T}-\frac{\Delta E_i}{RT^2}+\frac{1}{RT}\cdot\frac{\partial\Delta E_i}{\partial T}\right),$$

что несколько расширит область его применения. Наличие значений $\partial\Delta E_i/\partial T$ позволило бы более точно найти значения $\partial n_i/\partial T$ и тем самым подойти к окончательному решению вопроса об изменении средних ионных диаметров с температурой.

ВЫВОДЫ

Подтверждена недостаточность поправки на «связывание» воды ионами для объяснения расхождений электростатической теории [2] с опытом.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
21.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Горбанев, Ю. М. Кесслер, Ю. М. Поваров, Э. С. Севастьянов и В. В. Крылов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 570.
2. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z. **24**, 185, 305 (1923).
3. E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. **51**, 1235 (1955); The structure of electrolytic solutions, J. Wiley and Sons. N. Y., 1959, стр.. 98.
4. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.
5. О. Я. Самойлов, Докл. АН СССР **126**, 330 (1959).

Б. М. МИХАЙЛОВ, Т. А. ЩЕГОЛЕВА и А. Н. БЛОХИНА

РЕАКЦИЯ ТЕТРА-Н.БУТИЛМЕРКАПТОДИБОРАНА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Как было нами ранее установлено, тетра-н.бутилмеркаптодиборан, в отличие от ди-н.бутилмеркаптодиборана, не реагирует с олефинами при комнатной температуре в эфирной среде [1]. При дальнейшем исследовании было найдено, что олефиновые углеводороды (гексен-1, октен-1, стирол) реагируют с тетра-н.бутилмеркаптодибораном при 70—80° в присутствии пиридина с образованием н.бутиловых эфиров алкилтиоборных кислот, согласно уравнению

$$[(C_4H_9S)_2BH]_2+2CH_2{=}CHR \longrightarrow 2(C_4H_9S)_2BCH_2CH_2R$$

$$R=n\text{-}C_4H_9,\quad n\text{-}C_6H_{13};\quad C_6H_5.$$

В аналогичных условиях реагируют с тетра-н.бутилмеркаптодибораном циклогексен и метилдиэтилвинилсилан с образованием соответственно н.бутиловых эфиров циклогексилтиоборной и 2-метилдиэтилсилилэтилтиоборной кислот (1)

$$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2B\,(SC_4H_9)_2 \qquad (I)$$

Реакция между тетра-н.бутилмеркаптодибораном и пропиленом или изобутиленом протекает сложно. При нагревании смеси тетра-н.бутилмеркаптодиборана и пропилена в присутствии пиридина в автоклаве при 70—80° и 5—15 *атм* образуется н.бутиловый эфир н.пропилтиоборной кислоты, а также н.бутиловый эфир ди-н.пропилтиоборной кислоты и три-н.бутилтиоборат. Аналогично реагирует тетра-н.бутилмеркаптодиборан с изобутиленом, превращаясь в смесь эфиров изобутилтиоборной и диизобутилтиоборной кислот и три-н.бутилтиоборат. Образование эфиров диалкилтиоборных кислот и тиобората объясняется тем, что в этих случаях тетра-н.бутилмеркаптодиборан симме-

тризуется в тиоборат и ди-н.бутилмеркаптодиборан. Последний реагирует с олефинами, превращаясь в соответствующие эфиры диалкилтиоборных кислот

$$(C_4H_9SBH_2)_2+CH_2{=}CH{-}R \longrightarrow 2C_4H_9SB(CH_2CH_2R)_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с борорганическими соединениями проводились в атмосфере азота.

н.Бутиловый эфир н.гексилтиоборной кислоты. Смесь 7 *г* (0,018 *М*) тетра-н.бутилмеркаптодиборана, 7 *г* (0,083 *м*) гексена-1 и 0,5 *мл* пиридина, помещенную в двугорлую колбу с вводом для азота и обратным холодильником, нагревали при 70° в течение 3 час. В вакууме водоструйного насоса отогнали избыток гексена, а затем перегнали остаток. Получено 9,0 *г* (89%) н.бутилового эфира н.гексилтиоборной кислоты с т. кип. 97—98° (0,06 *мм*); d_4^{20} 0,8860; n_D^{20} 1,4840. Найдено: С 61,47; 61,43; Н 11,26, 11,36%. $C_{14}H_{31}BS_2$. Вычислено: С 61,29; Н 11,39%.

н.Бутиловый эфир н.октилтиоборной кислоты. Смесь 7 *г* (0,0185 *М*) тетра-н.бутилмеркаптодиборана, 8,3 *г* (0,074 *М*) октена-1 и 0,5 *мл* пиридина нагревали при 70° 3 часа. После удаления в вакууме избытка октена остаток перегнали. Получено 9,3 *г* (83% от теорет.) н.бутилового эфира н.октилтиоборной кислоты с т. кип. 134—136° (0,05 *мм*); d_4^{20} 0,8770; n_D^{20} 1,4820. Найдено: С 63,75; 63,46; Н 11,74; 11,80; В 3,40; 3,20%. $C_{16}H_{35}BS_2$. Вычислено С 63,55; Н 11,67; В 3,58%.

н.Бутиловый эфир 2-фенилэтилтиоборной кислоты. Смесь 6,8 *г* (0,018 *М*) тетра-н.бутилмеркаптодиборана, 4,0 *г* (0,038 *М*) стирола и 0,5 *мл* пиридина нагревали 3 часа при 70°. При последующей фракционированной перегонке получено 3,1 *г* (30%) н.бутилового эфира 2-фенилэтилтиоборной кислоты с т. кип. 145—146° (0,02 *мм*); d_4^{20} 0,9827; n_D^{20} 1,5419. Найдено: С 65,06; 65,34; Н 9,12; 8,99; В 3,86; 3,96%. $C_{16}H_{27}BS_2$. Вычислено: С 65,29; Н 9,29; В 3,67%.

н.Бутиловый эфир циклогексилтиоборной кислоты. Аналогично из 7,4 *г* (0,019 *М*) тетра-н.бутилмеркаптодиборана, 3,2 *г* (0,039 *М*) циклогексена и 0,5 *мл* пиридина получено 8,3 *г* н.бутилового эфира циклогексилтиоборной кислоты; выход 79% от теорет.; т. кип. 180—185 (4 *мм*). При повторной перегонке эфир имел т. кип. 155—156° (1 *мм*); d_4^{20} 0,9516; n_D^{20} 1,5737. Найдено: С 62,40; 62,26; Н 10,87; 10,71; В 4,33; 4,38%. $C_{14}H_{29}BS_2$. Вычислено: С 61,76; Н 10,74; В 3,97%.

н.Бутиловый эфир 2-метилдиэтилсилилэтилтиоборной кислоты. 6,4 *г* (0,017 *М*) тетра-н.бутилмеркаптодиборана смешивали с раствором 2-метилдиэтилвинилсилана (5,3 *г*, 0,041 *М*) в эфире (10 *мл*) и 0,3 *мл* пиридина и смесь нагревали до кипения (в реакционной колбе 50—55°). После двукратной фракционированной перегонки получено 3,7 *г* (37%) н.бутилового эфира 2-метилдиэтилсилилэтилтиоборной кислоты с т. кип. 150—160° (0,5 *мм*). После повторной перегонки эфир имел т. кип. 156—158° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5013; d_4^{20} 0,9224. Найдено: С 56,27; 55,96; Н 11,16; 10,52; В 3,44; 3,48%. $C_{15}H_{35}BS_2Si$. Вычислено: С 56,60; Н 11,09; В 3,40%.

Действие пропилена на тетра-н.бутилмеркаптодиборан. 5 *г* (0,11 *М*) сконденсированного при —40° пропилена прибавили к охлажденной смеси 7 *г* (0,018 *М*) тетра-н.бутилмеркаптодиборана и 0,3 *мл* пиридина, помещенной в пробирочный автоклав. Реакционную массу нагревали 2 часа при 85° под давлением 15 *атм*. После трехкратной фракционированной перегонки получено: 1) 1,1 *г* (16,7%) н.бутилового эфира ди-н.пропилтиоборной кислоты с т. кип. 97—105° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4545 [литературные данные [2]: т. кип. 98° (11 *мм*) n_D^{20} 1,4598]; 2) 1,5 *г* (17,8%) н.бутилового эфира н.пропилтиоборной кислоты с т. кип. 147—155° (9 *мм*) n_D^{20} 1,4919 [литературные данные [3]: т. кип. 149—150° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4956]; 3) 2 *г* (20%) три-н. бутилтиобората с т. кип. 160—164° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5205 (литературные данные [1]: т. кип. 150° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5265).

Действие изобутилена на тетра-н.бутилмеркаптодиборан. В пробирочный автоклав поместили 8 *г* (0,021 *М*) тетра-н.бутилмеркаптодиборана и 0,3 *мл* пиридина, а затем к охлажденной смеси прибавили 10 *г* (0,17 *М*) изобутилена, сконденсированного при —30°. Реакционная масса нагревалась 2 часа при 85° и давлении 5 *атм*. После трехкратной фракционированной перегонки жидких продуктов реакции получено: 1) 2,3 *г* (25,6%) н.бутилового эфира диизобутилтиоборной кислоты, т. кип. 112—113° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4550 [литературные данные [2]: т. кип. 107° (9,5 *мм*); n_D^{20} 1,4572]; 2) 2,8 *г* (27,4%) н. бутилового эфира изобутилтиоборной кислоты, т. кип. 141—142° (3,5 *мм*); d_4^{20} 0,9020; n_D^{20} 1,4919. Найдено: С 58,79; 58,79; Н 10,96; 11,19%. $C_{12}H_{27}BS_2$. Вычислено: С 58,51, Н 10,85% 3) 2,4 *г* (20,6%) три-н. бутилтиобората с т. кип. 170—175° (4,5 *мм*).

ВЫВОДЫ

Тетра-н.бутилмеркаптодиборан при 70—80° в присутствии пиридина реагирует с непредельными соединениями с образованием эфиров алкилтиоборных кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Докл. АН СССР **131**, 843 (1960).
2. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер и Ю. Н. Бубнов, Докл. АН СССР, **126**, 575 (1959).
3. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Н. С. Федотов и В. А. Дорохов, Докл. АН СССР **127**, 1023 (1959).

М. БАРБЬЕ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

РАЗДЕЛЕНИЕ СТЕРОИДНЫХ ЭСТРОГЕНОВ ПРИ ПОМОЩИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПЛАСТИНОК

Принцип хроматографического разделения на адсорбирующей поверхности, соответствующим образом укрепленной на стеклянной пластинке, по-видимому, был предложен впервые Измайловым и Шрайбером в 1938 г. [1]. С тех пор эта методика получила значительное развитие. В 1949 г. Меингард и Холл [2] успешно применили ее для радиального разделения ионов металлов. Киршнер, Миллер и Келлер [3] в 1951 г., Рейтсема [4] в 1954 г. и Шталь [5] в 1956 г. содействовали дальнейшему развитию этого хроматографического метода. В 1956 г. Демоль применил способ разделения посредством хроматографических пластинок также ко многим классам соединений: терпеновым спиртам, фенолам, эфирным маслам и т. д. [6—8]. В 1959 г. Барбье описал разделение этим методом природных *p*-бензохинонов [9]. Барбье, Егеру, Тобиасу и Виссу [10] удалось разделить некоторые производные стероидов, главным образом этиановые эфиры.

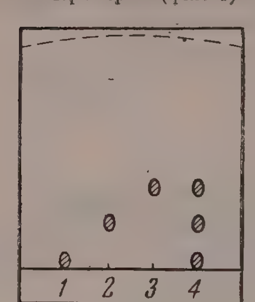
В настоящем сообщении мы описываем поведение эстрогенных гормонов на хроматографических пластинках. Простота, быстрота и чувствительность данного метода, по нашему мнению, делают его более предпочтительным по сравнению с хроматографией на бумаге, поскольку в последнем случае приходится использовать стационарную фазу [11] (пропиленгликоль, формамид или силиконовое масло). Хроматографический анализ на пластинке может быть проведен в течение 30 мин. В описываемых нами условиях наблюдается высокая чувствительность в дозах 10—25 γ; в случае эстрона можно обнаружить дозы 0,5 γ. Этот метод особенно полезен при изучении фракций, полученных в результате хроматографирования на колонке. Этот способ позволяет получать немедленно сведения о разделении в ходе самой операции и контролировать чистоту фракций. Данный метод может быть также практическим способом исследования эстрогенов в биологических средах. Наши опыты были проведены на 8 образцах эстрогенных гормонов: эстроне, ацетате эстрона, метиловом эфире эстрона, эстрадиоле, 3-метиловом эфире 17-этинилэстрадиола, эквилине, изоэквиленине и люмиэстроне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы применили пластинки из стекла пирекс (17×11 *см*), покрытые смесью кремневой кислоты (реактив фирмы Маллинкродт или Мерк), гипса (5%) и воды (приблизительно 3-кратное по объему количество по отношению к смеси). Пластинки оставляют в течение 30 мин. на строго горизонтальной поверхности, затем их активируют нагреванием на протяжении 1 часа в сушильном шкафу при 110°. Проводят те же операции, как и при хроматографировании на бумаге, и пластинку помещают в сосуд, содержащий систему растворителей (восходящая хроматография). Гипс можно заменить крахмалом (5%), который дает более прочный адсорбирующий слой, но при этом не представляется возможным проявление посредством треххлористой сурьмы (25%-ный раствор в хлороформе, нагревание при 200—250°). При использовании крахмала в качестве фиксатора можно вести проявление парами йода или погружением на 5 сек. в 0,5%-ный раствор перманганата калия с последующим промыванием водой; R_f близки к R_f, получаемым в случае гипса, примененного в качестве фиксатора, но чувствительность проявления ниже и контуры пятен менее четки.

ПРИМЕРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Пример 1 (фиг. 1)

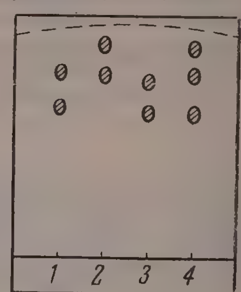


1 — эстрон, 25 γ, R_f 0,05±±0,05; *2* — ацетат эстрона, 25γ, R_f 0,17±0,05; *3* — метиловый эфир эстрона, 25 γ R_f 0,35±0,05. Система растворителей: пентан — этилацетат, 9 : 1. Проявление: $SbCl_3$ в хлороформе; нагревание при 200—250°; исследование в УФ-свете

Пример 2 (фиг. 2)

1 — эстрон, 25 γ, R_f 0,72+0,05; *2* — эстрадиол 25 γ, R_f 0,40±±0,05; *3* — метиловый эфир этинилэстрадиола, 25 γ, R_f 0,83±0,05; *4* — эквилин 25 γ, R_f 0,66±0,05; *5* — изоэквиленин, 25 γ, R_f 0,6 ± 0,05; *6* — люмиэстрон, 25 γ, R_f 0,70±±0,05. Система растворителей: пентан-этилацетат 3 : 2. Проявление: см. выше

Пример 3 (фиг. 3)



1 — эстрон + эстрадиол; *2* — эстрон + метиловый эфир этинилэстрадиола; *3* — эстрадиол + эквилин; *4* — эстрон + эстрадиол + метиловый эфир этинилэстрадиола. Система растворителей: пентан — этилацетат, 3 : 2. Проявление — см. выше

В описанных выше условиях не удается разделить смеси эстрона и люмиэстрона, эквилина и изоэквиленина.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Э. Ледереру за интерес, который он проявлял к этой работе, а также А. Оро и Ж. Жаку за предоставление образцов стероидов.

ВЫВОДЫ

Изучено разделение эстрогенных гормонов методом хроматографических пластинок.

Институт физико-химической биологии
Париж

Поступило
10.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер, Фармация, № 3, 1 (1938).
2. J. E. Meinhard, N. F. Hall, Analyt. Chem. **21**, 185 (1949).
3. J. G. Kirchner, J. M. Miller, G. J. Keller, Analyt. Chem. **23**, 420 (1951).
4. R. H. Reitsema, Analyt. Chem. **26**, 960 (1954).
5. E. Stahl, G. Schröter, G. Kraft, R. Rene, Die Pharmazie **11**, 633 (1956).
6. E. Demole, Compt. Rend. **243**, 1883 (1956).
7. E. Demole, Thèse de Doctorat, Université de Paris, **1958**.
8. E. Demole, J. Chrom. **1**, 24 (1958).
9. M. Barbier, J. Chrom. **2**, 649 (1959).
10. M. Barbier, H. Jäger, H. Tobias, E. Wyss, Helv. chim. acta **42**, 2440 (1959).
11. R. Neher, J. Chrom. **1**, 122 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

АДСОРБЦИЯ МЕТАНОЛА НА СУЛЬФАТЕ КАЛИЯ, МЕЧЕННОМ S^{35}

Глубокоуважаемый редактор!

Радиоактивное излучение твердых тел влияет на их физико-химические свойства [1, 2]. В частности, адсорбция различных органических красителей из водной среды на $BaSO_4$ зависит от присутствия в нем α- или β-излучателей. По-видимому, испускание заряженных частиц вызывает возникновение дополнительных электрических зарядов и постепенно увеличивает число активных центров на поверхности. Применялись неактивный, 1, и меченные S^{35} активные препараты K_2SO_4, 2 и 3. К части раствора неактивного K_2SO_4 добавлялся раствор радиоактивного Na_2SO_4 с S^{35}. Растворы выпаривались, соли прокаливались при 700—800° и отбирались фракции 0,17—0,10 *мм*. Активность измерялась на торцовом счетчике. Для препарата 2 при получении активность составляла 21,9, а перед опытами (через 30 дней) 17,2 *m*Cu/*г*, и для препарата 3 соответственно 2,3, а через 473 дня 0,08 *m*Cu/*г*. Адсорбция пара метанола после откачки образцов при 200° измерялась в установке [3]. По сравнению с адсорбцией на препарате 1 адсорбция на активных препаратах 2 и 3 возросла соответственно на 20 и 40% (при относительном давлении пара 0,2). Таким образом, введение в образец S^{35} увеличивает адсорбцию метанола, причем имеет значение не только активность в свежеполученном препарате, но и время его выдержки.

В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, А. В. Киселев и Л. Д. Белякова

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
26.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Спицын, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1296.
2. В. И. Спицын и В. В. Громов, Докл. АН СССР **123**, 722 (1958).
3. Л. Д. Белякова и А. В. Киселев, Ж. физ. химии **33**, 1534 (1959).

ОБ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ МЕЖДУ ДИАЛКИЛРТУТЬЮ И АЛКИЛМЕРКУРБРОМИДОМ

Глубокоуважаемый редактор!

Развивая ранее проводимые работы по изотопному обмену ртутноорганических соединений [1—3], мы нашли новый тип реакций алкилртутных соединений:

$$RHg^{203}Br + R_2Hg \rightleftarrows RHgBr + R_2Hg^{203},$$

где

$$R = -CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$$

Изотопный обмен проводился в абсолютном спирте при 60° в темноте. Смесь разделялась хроматографически на Al_2O_3. При эквимолекулярной концентрации исходных веществ 0,05 *M* период полуобмена равен ~4 час. Для изучения механизма реакции нами был использован оптически активный алкилмеркурбромид $R = -CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$, полученный ранее [4]. Изотопный обмен сопровождался постепенным распределением оптической активности между диалкилртутью и алкилмеркурбромидом. При этом констатировано равенство скоростей изотопного обмена атомов ртути и распределения радикалов. Реакция протекает с сохранением

конфигурации у асимметрического атома углерода, связанного со ртутью. Полученные нами результаты дают основание предполагать, что рассматриваемая реакция изотопного обмена является результатом следующих обратимых процессов:

$$\overset{*}{R}Hg^{203}|X + R|HgR \rightleftarrows \overset{*}{R}|Hg^{203}R + X|HgR \rightleftarrows RHg|\overset{*}{R} + X|Hg^{203}R$$ ($\overset{*}{R}$—оптически активный радикал)

О. А. Реутов, Т. П. Карпов, Э. В. Углова и В. А. Малянов

Московский Государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 84.
2. О. А. Реутов и Г. М. Остапчук, Докл. АН СССР **117**, 5, 826 (1957).
3. О. А. Реутов и Г. М. Остапчук, Ж. общ. химии **29**, 1614 (1959).
4. О. А. Реутов и Э. В. Углова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 757.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛИГНИНА

Глубокоуважаемый редактор!

Лигнин, несмотря на его большие ресурсы, используется химически еще недостаточно; строение его окончательно не установлено. Поэтому новые реакции этого вещества имеют большое значение. Каталитическое гидрирование лигнина проводилось рядом авторов на Ni, $CuCr_2O_4$ и др.; при этом лигнин в значительной степени превращается в углеводороды. В отличие от этого нам удалось разработать метод гидрирования, по которому лигнин целиком превращается в водорастворимые соединения. Катализатор — Ru, над которым ранее нами была разработана реакция гидролитического гидрирования целлюлозы [1].

Приведем результаты типичного опыта: 10 *г* гидролизного соснового лигнина в 200 *мл* 2%-ного водного раствора NaOH с 0,5% Ru (на угле, 0,5%) нагревались 2,5—3 часа при 300—320° и 200 *атм* давления водорода. Катализат — бесцветный или слабо-желтый раствор с сильным фенольным запахом, отфильтровывается от катализатора и подкисляется кислотой; при этом лигнин не выпадает. Углеводородного слоя нет. После промывания катализатора горячей водой последний может быть снова применен для реакции.

В водном растворе методом бумажной хроматографии обнаружены фенол, *m*-крезол и пирокатехин. Выход смеси фенолов 30—40%. Полученный результат согласуется с взглядами Фрейденберга на то, что структурными единицами лигнина являются производные кониферилового спирта.

Н. А. Васюнина, А. А. Баландин, С. В. Чепиго и Г. С. Барышева

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Государственный научно-исследовательский
институт гидролизной промышленности

Поступило
29.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, С. В. Чепиго и Г. С. Барышева, Докл. АН СССР **128**, 941 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 7

ХРОНИКА

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР ОТ 24 МАРТА 1960 г.

24 марта 1960 г. под председательством акад. А. П. Виноградова состоялось Общее собрание Отделения химических наук АН СССР, посвященное докладам в области химии растительных веществ. Член-кор. АН СССР Н. И. Никитин доложил о химическом составе и использовании древесины лиственницы и ее камеди (арабогалактане). Докладчик сообщил, что площадь распространения лиственницы в Сибири и на Дальнем Востоке в два раза превышает площади, занимаемые елью и сосной, вместе взятыми, во всем Советском Союзе. Использование лиственницы в целлюлозной промышленности началось лишь в самое последнее время; при этом водорастворимый полисахарид лиственницы — арабогалактан совершенно не используется, в то время как в древесине, например даурской лиственницы, он содержится в среднем в количестве 10—12%.

Проведенные многочисленные лабораторные опыты по получению сульфатной целлюлозы из древесины даурской лиственницы показали целесообразность предварительного удаления из нее водой арабогалактана и других водорастворимых веществ при нагревании в автоклаве. Удаление водорастворимых веществ на целлюлозных заводах перед варкой древесины с техническими растворами едкого натра, содержащими различные количества сульфида натрия, дает возможность сократить расход активной щелочи на 4—5% при получении целлюлозы сравнимой степени делигнификации. Приготовленные образцы целлюлозы были охарактеризованы со стороны их химических свойств, чистоты и, отчасти, по их молекулярной неоднородности. Показана возможность получения из древесины лиственницы мягкой вискозной целлюлозы с высоким содержанием стойкой α-части (до 96%), низкой зольностью и с хорошими показателями вязкости и фильтруемости ксантогенатных растворов. Выяснены возможности использования арабогалактана и других водорастворимых веществ лиственницы для получения спирта методом гидролиза. Гидролиз указанных веществ количественно проходит с 0,15%-ной серной кислотой при 160° за 10—15 мин. При сбраживании водноэкстрактивных веществ культурой дрожжей Schizosaccharomyces из 1 *т* древесины лиственницы можно дополнительно получить 90—100 *л* этилового спирта, если комплексно перерабатывать древесину на сульфатную целлюлозу, а предварительно извлеченные водорастворимые вещества — на спирт. На основании проведенных исследований рекомендована схема комплексной переработки древесины лиственницы. Как сообщил докладчик, проведенные в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР, в содружестве с Ленинградским институтом по переработке нефти, опыты по получению дульцита гидрированием предварительно гидролизованного арабогалактана показали, что в присутствии неподвижного промышленного гранулированного катализатора-никеля на основе кизельгура, при температуре гидрирования 120° и давлении 150 *атм*, выход сырого дульцита за первые 36 час. непрерывной работы катализатора составлял 97% от исходных редуцирующих веществ.

Для получения сульфитной целлюлозы из лиственницы требуются особые методы предварительного удаления арабогалактана (обработка весьма разбавленными растворами едкого натра при 50—60°) во избежание конденсации лигнина, затрудняющей процесс его удаления из древесной щепы. Докладчик сообщил, что Институт бумаги, Гидролизный институт и проектные организации в связи с постройкой в Сибири новых больших заводов ведут в настоящее время обширные работы, как по получению целлюлозы из лиственницы, так и по гидролизу ее камеди.

Акад. АН Латв. ССР А. И. Калнинш сделал доклад о новых возможностях использования растительных отходов. Он отметил важность постановки серии докладов по химии древесины на сессии Отделения химических наук и сообщил о работах, проведенных в Институте лесохозяйственных проблем и химии древесины АН Латв. ССР по изучению набухания клеточных стенок древесины ели. Было установлено, что лигнин клеточной стенки набухает в той же степени, что и целлюлоза. Гемицеллюлозы набухают в 4 раза больше. Показано влияние на набухание древесины сахаров, а также предварительной термической обработки. На основании ис-

следований физико-химических свойств стенок клеток и их компонентов разработано два варианта гидролиза растительных отходов (хвойной древесины) концентрированной серной кислотой, которые дают выход сахаров до 67% при концентрациях их в растворах 10—18%. По первому варианту для гидролиза применяются 1—1,5 части концентрированной серной кислоты на одну часть растительного сырья с последующим использованием кислоты для получения кормового и удобрительного преципитата. По второму варианту для гидролиза требуется 0,1—0,3 части кислоты на одну часть растительного сырья.

Докладчик сообщил, что существующие методы получения целлюлозы связаны с образованием огромных количеств вредных отбросов, загрязняющих водоемы и атмосферу, поэтому необходима разработка новых методов. К числу таких относится гидротропный способ получения целлюлозы и полуцеллюлозы, разрабатываемый в Институте лесохозпроблем и химии древесины АН Латв. ССР. Из лиственной древесины по этому методу получается целлюлоза удовлетворительного качества. Наряду с целлюлозой получен активный лигнин, пригодный в качестве заменителя фенола в фенолформальдегидных пластмассах, а также в производстве прочных лигноволокнистых плит.

Институтом, как сообщил докладчик, разработан способ использования сучьев, ветвей и других мелких лесосечных отходов в виде спрессованных блоков, пригодных для применения в строительстве и в качестве химического сырья. Ряд методов переработки растительных отходов, предложенных АН Латв. ССР, внедрен на заводах Латвии и других союзных республик.

Доктор хим. наук Н. Н. Шорыгина (соавторы: А. А. Чуксанова, Л. Л. Сергеева, Т. В. Изумрудова, Н. П. Михайлов, В. Д. Тычина) доложила о нитровании лигнина и модельных соединений и использовании нитролигнина в промышленности. Докладчик отметил недостаток знаний в области химии лигнинных веществ, по причине которого эти полимеры, составляющие 30% веса древесины и представляющие собой наиболее распространенные после целлюлозы природные органические вещества на земном шаре, до сих пор остаются только многотоннажными неиспользуемыми отходами от переработки древесины. Одной из малоисследованных реакций лигнина является нитрование. Эта реакция, приводящая к модификации свойств лигнина, представляет интерес, как с точки зрения перспектив использования лигнина в народном хозяйстве, так и с точки зрения получения некоторых новых данных, связанных с вопросами строения лигнина. Лигнинные вещества, являющиеся продуктами поликонденсации замещенных фенолов, легко нитруются азотной кислотой в различных условиях.

В зависимости от условий нитрования и происхождения исходного продукта получаемые нитролигнины значительно отличаются по содержанию функциональных групп, растворимости и другим свойствам. Более или менее постоянно содержание в них азота (в хвойных породах $\sim 4\%$). Наряду с нитрованием при обработке азотной кислотой происходит окисление лигнина и частичная его деструкция, а также, по-видимому, ряд других вторичных реакций. С целью выявления поведения при нитровании отдельных фрагментов молекул лигнина были проведены работы по нитрованию модельных соединений, которые можно рассматривать в качестве структурных элементов или фрагментов лигнина. В качестве моделей были выбраны гваяцил-вератрилпропанолы с различным положением спиртовой гидроксильной группы в цепи, а также α-гваяциловый эфир β-вератрилглицерина, гваяцилацетон. Выбор моделей был обусловлен соображениями наличия в лигнине подобных структур. Нитрование проводилось дымящейся азотной кислотой в среде четыреххлористого углерода при 5°. Получены результаты, позволяющие объяснить некоторые особенности поведения лигнина при нитровании. Лигнин легко нитруется также разбавленной азотной кислотой (5—10%) в присутствии нитрита уже при температуре 40—50°. Получаемые нитролигнины содержат 3% азота, 8—10% карбоксильных групп и легко растворимы в разбавленных растворах щелочей и некоторых органических растворителях; они оказались хорошими понизителями вязкости и напряжения сдвига глинистых растворов, применяющихся при бурении нефтяных и газовых скважин, и были с успехом испытаны для этой цели на буровых скважинах Советского Союза.

Инженер М. А. Иванов (соавтор проф. Д. В. Тищенко) сделал доклад о новом способе получения высокопроцентной α-целлюлозы. В последние годы было найдено, сказал докладчик, что прядение вискозы с вытяжкой в присутствии замедлителей осаждения позволяет получить весьма прочное волокно. Прочность волокна прямо пропорциональна содержанию α-целлюлозы в исходном сырье. Для получения волокон с разрывной длиной более 50 *км* необходима целлюлоза с содержанием не менее 96% α-целлюлозы. Такую целлюлозу можно получить облагораживанием обычной технической целлюлозы, содержащей 86—88% α-целлюлозы, но это связано с большими химическими потерями целлюлозы, с большим расходом реагентов, труда и вспомогательных средств. Все это вызвало поиски способов получения высокопроцентной α-целлюлозы непосредственно из древесины.

Для получения целлюлозы необходимо растворить гемицеллюлозы, пентозаны и лигнин. Гемицеллюлозы и пентозаны легко растворяются при нагревании с разбавленными кислотами, но в этих условиях лигнин конденсируется и становится трудно растворимым при любом способе варки древесины. Химическая сущность

«конденсации и инактивации» лигнина оставалась до последнего времени неясной. Докладчиками предложена гипотеза, рассматривающая и объясняющая с единой точки зрения очень большое число опытных данных; она основана на аналогии химического строения лигнина и фенолоспиртов. Было показано, что введение сульфогруппы в фенол, фенолоспирт или новолак резко снижает скорость их поликонденсации. Отсюда следовало, что предварительное, хотя бы и неглубокое, сульфонирование лигнина в мягких условиях «варочной кислоты» (бисульфитсернистая кислота) должно защитить его от конденсации при последующем повышении кислотности среды, необходимом для растворения гемицеллюлоз и пентозанов. Исследователи показали, что предварительное сульфонирование лигнина защищает его от конденсации в сильно кислой среде, опасность «черной варки» устраняется и появляется возможность использовать явление «черной варки» (повышение кислотности) для растворения гемицеллюлоз и пентозанов. На основании изложенных соображений и опытных данных М. А. Ивановым был разработан и проверен в лабораторных и опытно-заводских размерах новый производственный процесс получения высокопроцентной α-целлюлозы непосредственно из древесины: варочный раствор первой ступени готовится насыщением зеленого щелока сульфат-целлюлозного производства ($Na_2CO_3+Na_2S$) сернистым газом до концентрации всей SO_2 4—6% и связанной ~1—1,5%, причем в растворе получается некоторое количество тиосульфата и элементарной серы. Щепа с этим раствором выдерживается не менее 5 час. при температуре не выше 105°; при этом осуществляется предварительное сульфонирование лигнина. Затем температуру поднимают до 120° и в присутствии тиосульфата и серы происходят окислительно-восстановительные реакции — сернистая кислота превращается в серную, что ведет к гидролизу гемицеллюлоз и пентозанов. Далее варочный раствор спускают и заменяют белым щелоком сульфат-целлюлозного производства ($NaOH+NaSH$) и доваривают целлюлозу при 170°. При этом лигнин растворяется в виде натриевых солей лигносульфоновых кислот и в виде щелочного лигнина. Объединенные щелока первой и второй ступени варки направляют на регенерацию по обычной сульфатной схеме. Получаемая целлюлоза содержит ~97% α-целлюлозы и обладает весьма высокой реакционной способностью.

Акад. А. А. Баландин (соавторы Н. А. Васютина и С. В. Чепиго) доложил о получении многоатомных спиртов и фенолов путем каталитической переработки растительных материалов. Докладчик сообщил о разработке процессов, открывающих широкие возможности для рационального использования растительных богатств страны. Так, гидролитическое гидрирование целлюлозы и гемицеллюлоз в кислой среде (0,7% фосфорной кислоты), в присутствии доступного рутениевого катализатора (0,3%), позволило получить сорбит с выходом 95%. Гидрогенолизом сорбита в нейтральной среде с никелевым катализатором получен глицерин (с выходом до 35%) и пропиленгликоль (35%). Аналогично из ксилита были получены глицерин и этиленгликоль. Гидрогенолизом лигнина с рутениевым катализатором в щелочной среде получены: фенол, *m*-крезол и пирокатехин с выходом 30—40%. Докладчик отметил, что многоатомные спирты и фенолы представляют значение для производства искусственного волокна, синтетических смол и пластических масс, а также поверхностно-активных веществ.

В прениях по докладам выступили: проф. П. Н. Одинцов, А. Ф. Зайцева, проф. В. И. Шарков, акад. АН Кирг. ССР В. И. Иванов, член-корр. АН СССР С. Н Данилов

Акад. А. П. Виноградов, подводя итоги выступлений, отметил значение доложенных работ для народного хозяйства и указал на необходимость более тесного сотрудничества между химиками институтов Академии наук СССР и технологами отраслевых институтов и промышленности.

Давно назрел также вопрос, сказал акад. А. П. Виноградов, о передаче руководства развитием гидролизной промышленности и совершенствованием техники гидролизных производств из ведения лесной и деревообрабатывающей промышленности в ведение Государственного Комитета Совета Министров СССР по химии. Этому же Комитету, видимо, необходимо передать и соответствующие научно-исследовательские и проектные организации.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLO GICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии авторов, затем дается название статьи на русском и английском языках; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поля в 3—5 *см* с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр. на машинке; объем «Кратких сообщений» — 5 стр. на машинке; объем «Писем редактору» — 1 стр. (1800 знаков).

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках например: [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, издательством, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журналов должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отдельных листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например: фиг. 2.

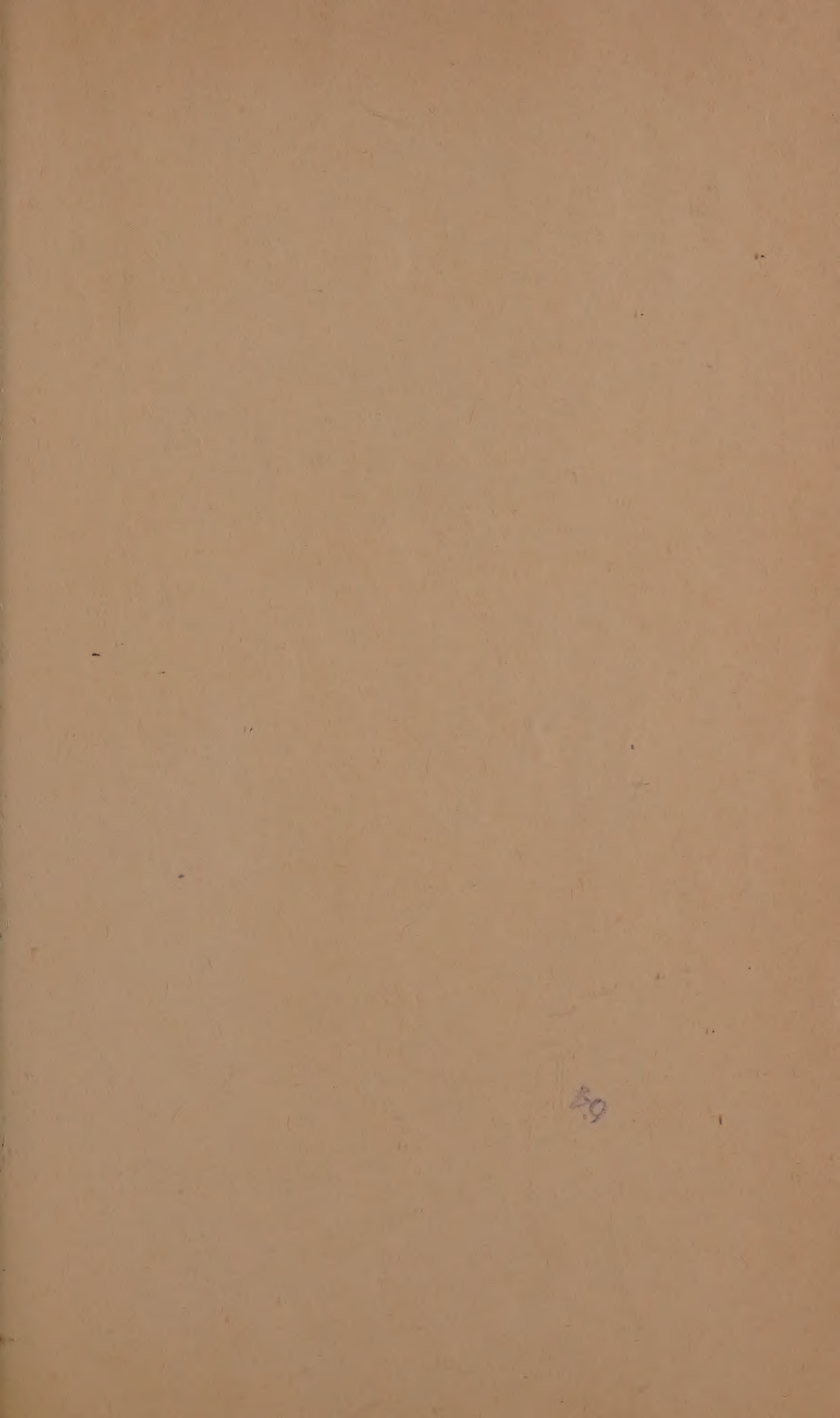
10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

1. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.



Цена 15 руб.

Printed in the USSR